

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月 6日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-060367  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-060367]

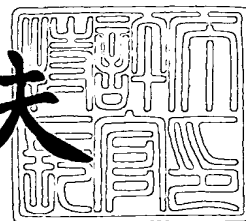
出願人 富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

Masaaki MIKI, et al. Q77837  
SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC  
LIGHTSENSITIVE MATERIAL  
Filing Date: October 23, 2003  
Mark Boland 202-293-7060  
(2) of 3.

2003年 9月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3073943

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000300612

【提出日】 平成15年 3月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 7/20  
G03C 1/295  
G03C 1/035

【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

【請求項の数】 1

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 稲見 義靖

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 細川 淳一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108855

【弁理士】

【氏名又は名称】 蔵田 昌俊

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100075672

【弁理士】

【氏名又は名称】 峰 隆司

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100109830

【弁理士】

【氏名又は名称】 福原 淑弘

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800696

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、各々感度の異なる 2 層以上の感色性層より構成される単位青感性ハロゲン化銀乳剤層、単位緑感性ハロゲン化銀乳剤層および単位赤感性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、分子内にヘテロ原子を少なくとも 3 個有する写真感度を増加させる化合物を少なくとも 1 種含有し、かつ、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層に含有される乳剤が

- (i) 沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、
  - (ii) 且つ、円相当直径  $1.0 \mu\text{m}$  以上、厚み  $0.15 \mu\text{m}$  以下であり、
  - (iii) 且つ、年輪構造の無い厚み  $0.1 \mu\text{m}$  以下の沃臭化銀から成るコア部と、10 本以上の転位線を有する、
- (111) 面を主表面とする平板粒子によって、全ハロゲン化銀粒子数の 50% 以上を占められる感光性ハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、更に詳しくは、高感度でかつ粒状性に優れたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ハロゲン化銀カラー写真感光材料は、カラーネガフィルムのユーザーベネフィットを高めるためにますます高感度化が求められている。特に近年、様々な露光条件に対して手軽にかつ簡単に対応できるレンズ付フィルムやズーム機能付コンパクトカメラの浸透により、特定写真感度（ISO 感度）800 以上の高感度フィルムの常用化が行われている。

**【 0 0 0 3 】**

このようなフィルムの高感度化は、暗い室内でのストロボを使用しない撮影、スポーツ写真等の望遠レンズを使用した高速シャッターでの撮影、天文写真などの長時間露光を必要とする撮影など、感光材料における撮影領域の拡大を可能にし、その結果、ユーザーに対する多大なメリットをもたらすことになる。よって、フィルムの高感度化は当業界に課せられた永遠のテーマの一つである。

**【 0 0 0 4 】**

かつての高感度フィルムは、高感度を追求するあまり、ユーザーが我慢の限界をはるかに越えるような低画質な画像しか得られないような状況にあったことから、ユーザーは感度もしくは画質の二者択一を迫られ、結果的に感度よりも画質を選択せざるを得なかった。

**【 0 0 0 5 】**

感光材料の高感度化のためには、感光素子であるハロゲン化銀粒子のサイズを増加し、更に他の高感度化技術と併用するのが当業界での常套手段となっている。

**【 0 0 0 6 】**

ハロゲン化銀の粒子サイズを増加させると、ある程度までは感度が上昇するが、ハロゲン化銀の含有量を一定にしている限り、必然的にハロゲン化銀粒子数の減少、すなわち現像開始点の数が減少し、粒状性が大きく損なわれるという欠点を有する。

**【 0 0 0 7 】**

さらに、このような単位面積当たりのハロゲン化銀粒子数を増加させる設計、すなわち感光材料中に塗布されるハロゲン化銀量が増加すると、感光材料の製造後使用されるまでの間に、カブリ増加、感度低下、粒状性劣化などの写真性能の劣化が起こるという問題が生ずる。

**【 0 0 0 8 】**

一方で、最近、酸化現像主薬と反応しないヘテロ原子を最低 3 個有する化合物をハロゲン化銀写真感光材料に含有させることにより、粒状性を悪化させずに感度増加を行う技術が公開されている。（例えば、特許文献 1 参照。）。

**【 0 0 0 9 】**

感光材料の高感化のために、平板状ハロゲン化粒子が使用されてきた。平板状ハロゲン化銀粒子に関しては、すでにその製法、および使用技術が開示されており、分光増感色素による色増感効率の向上を含む、感度／粒状性の関係改良等の利点が知られている(例えば、特許文献 2 参照。 )。

**【 0 0 1 0 】**

このような利点を持つ平板状粒子の性能向上のために様々な研究が進んできた。円相当直径が大きく厚さの薄い平板状粒子は分光増感色素を多く吸着できるため高感度化に有利である。平板状粒子は薄いほど色素を多く吸着できるが、実際には、粒子の厚さが薄くなるに伴い、増感色素の吸着量増加に見合った高感度化効果を得るのは難しくなる。その原因の一つとして、例えば粒子内の好ましくない電子トラップの影響が挙げられ、該電子トラップを除くことによる感度の改良技術が開示されている(例えば、特許文献 3 参照。 )。しかしながら、このような技術を用いても、平板状粒子の厚さが薄くなるに伴って、高感化に有効な転位線の導入が難くなるなどの問題が発生し、意図した高感度化は得られていない。そのため、さらなる高感度化技術が望まれていた。

**【 0 0 1 1 】****【特許文献 1】**

特開2000-194085号公報

**【 0 0 1 2 】****【特許文献 2】**

米国特許第4,434,226号明細書

**【 0 0 1 3 】****【特許文献 3】**

特開2001-281778号公報

**【 0 0 1 4 】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は上記従来技術の有する問題点を解決すべく開発されたものであり、高感度でかつ粒状性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することを目

的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は以下の方法によって達成された。

【0016】

(1) 支持体上に、各々感度の異なる2層以上の感色性層より構成される単位青感性ハロゲン化銀乳剤層、単位緑感性ハロゲン化銀乳剤層および単位赤感性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、分子内にヘテロ原子を少なくとも3個有する写真感度を増加させる化合物を少なくとも1種含有し、かつ、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に含有される乳剤が

- (i) 沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、
- (ii) 且つ、円相当直径1.0  $\mu\text{m}$ 以上、厚み0.15  $\mu\text{m}$ 以下であり、
- (iii) 且つ、年輪構造の無い厚み0.1  $\mu\text{m}$ 以下の沃臭化銀から成るコア部と、10本以上の転位線を有する、

(111) 面を主表面とする平板粒子によって、全ハロゲン化銀粒子数の50%以上を占められる感光性ハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0017】

(2) 分子内にヘテロ原子を少なくとも3個有する写真感度を増加させる化合物が、1,3,4,6-テトラアザインデン系化合物であることを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0018】

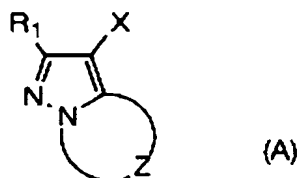
(3) 分子内にヘテロ原子を少なくとも3個有する写真感度を増加させる化合物が、下記一般式(A)または一般式(B)で表されることを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0019】



## 【化1】

一般式 (A)



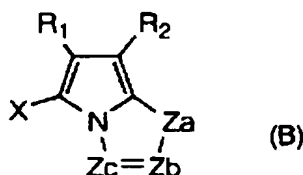
## 【0020】

一般式 (A) 中、 $R_1$ は、水素原子または、置換基を表す。 $Z$ は、窒素原子を2から4個含む5員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は、置換基（縮合環を含む）を有してもよい。 $X$ は、水素原子、または置換基を表す。

## 【0021】

## 【化2】

一般式 (B)



## 【0022】

一般式 (B) 中、 $Z_a$ は、 $-NH-$ または、 $-CH(R_3)-$ を表し、 $Z_b$ 及び $Z_c$ は、それぞれ独立に $-C(R_4)=$ 、または、 $-N=$ を表す。 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、それぞれハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.2以上、1.0以下の電子吸引性基を表す。 $R_4$ は、水素原子又は、置換基を表す。ただし、式中に2つの $R_4$ が存在する場合には、2つの $R_4$ は同じであっても異なってもよい。 $X$ は、水素原子、または置換基を表す。

## 【0023】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明について更に詳細に説明する。

まず、本発明の分子内にヘテロ原子を少なくとも3個有する写真感度を増加させる化合物（以下、本発明の化合物とも言う。）について述べる。ここでヘテロ原子とは炭素又は水素以外のいずれの原子をも包含するが、窒素、イオウ、リン

、酸素が好ましい。

#### 【0024】

本発明の化合物が複素環である場合には、ヘテロ原子は環系の構成部分に3個以上存在する、あるいは少なくとも1個のヘテロ原子が環系の構成部分に存在し、環系に対して外部、少なくとも1つの非共役単結合により環系から分離した位置、又は環系のさらなる置換基の一部に少なくとも2個以上のヘテロ原子が存在することを意味する。

#### 【0025】

本発明において感光材料の写真感度が増加するとは、 $S0.2$ が0.02以上増加することを示し、0.03以上増加することが好ましく、0.04以上増加することがより好ましい。 $S0.2$ とは、実施例1に記載の現像処理方法にて現像した感光材料においてかぶり+0.2の濃度を与える露光量の逆数の対数値を示す。写真感度を増加させる化合物とは、感光材料がその化合物を含有した時の $S0.2$ の値が化合物を含有しない場合に比較して0.02以上高くなる化合物をいう。

#### 【0026】

本発明の化合物は、感光材料中のハロゲン化銀感光性層または非感光性層のいずれに用いてもよいが、ハロゲン化銀感光性層に用いることが好ましい。

#### 【0027】

本発明の化合物をハロゲン化銀感光性層に用いる場合であり、感光性層が感度の異なる複数の層に分かれている場合には、どの感度の層に用いてもよいが、最も高感度の層に用いることが好ましい。

#### 【0028】

本発明の化合物を非感光性層に用いる場合には赤感性層と緑感性層又は緑感性層と青感性層の間に位置する中間層に用いることが好ましい。

#### 【0029】

本発明の化合物を感光材料中に添加する方法には特に規定はなく、高沸点有機溶媒等とともに乳化分散する方法、固体分散、メタノールなどの有機溶媒に溶解して塗布液に添加する方法、ハロゲン化銀乳剤の調製時に添加する方法などがある。

るが、乳化分散により感光材料中に導入することが好ましい。

**【 0 0 3 0 】**

本発明の化合物には、現像主薬酸化体と反応してヘテロ原子を最低 3 個有する化合物の残基を放出する化合物も含まれ、好ましく用いられる。

**【 0 0 3 1 】**

本発明の化合物の含有量に特に制限はないが、感光材料中  $0.1 \sim 1000 \text{mg/m}^2$  が好ましく、 $1 \sim 500 \text{mg/m}^2$  がより好ましく、 $5 \sim 100 \text{mg/m}^2$  が特に好ましい。

**【 0 0 3 2 】**

感光性ハロゲン化銀乳剤層に用いる場合は、同一層中の含有量は銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$  モルが好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$  モルがより好ましい。

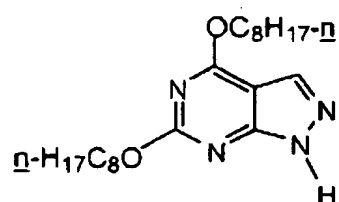
**【 0 0 3 3 】**

以下に、本発明の化合物例を挙げるが、これらに限定されるわけではない。

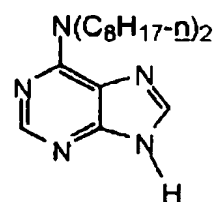
**【 0 0 3 4 】**

## 【化3】

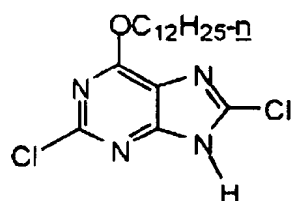
HET-1



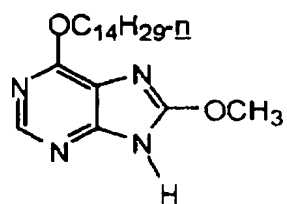
HET-6



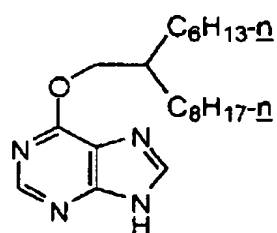
HET-2



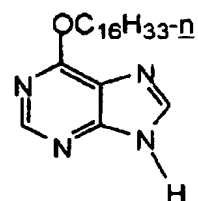
HET-7



HET-3



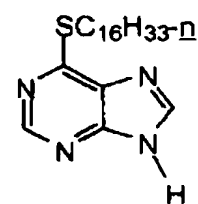
HET-8



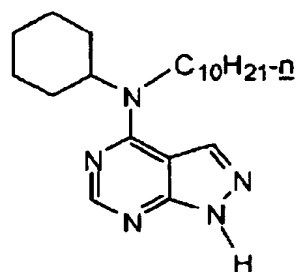
HET-4



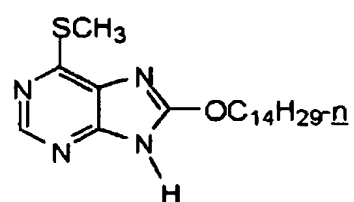
HET-9



HET-5



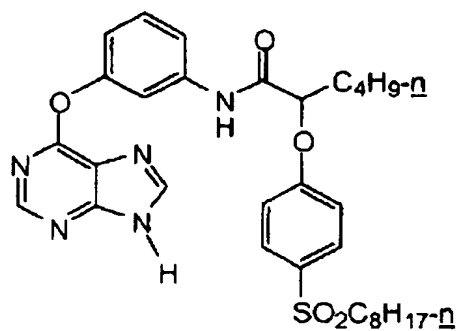
HET-10



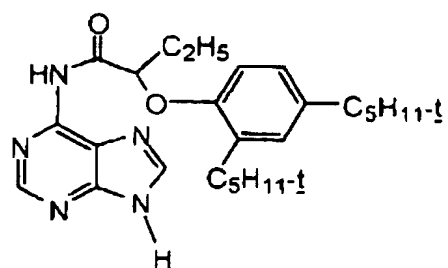
【0035】

【化 4】

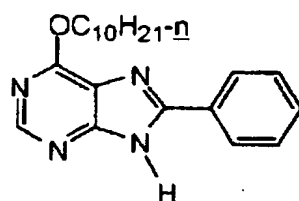
HET-11



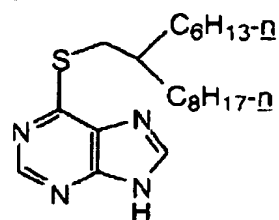
HET-15



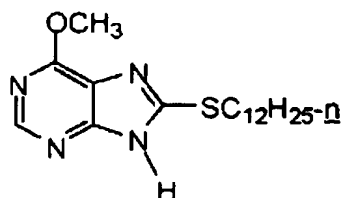
HET-12



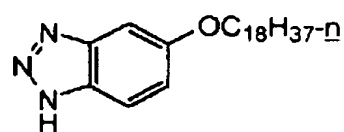
HET-16



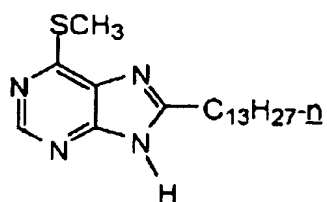
HET-13



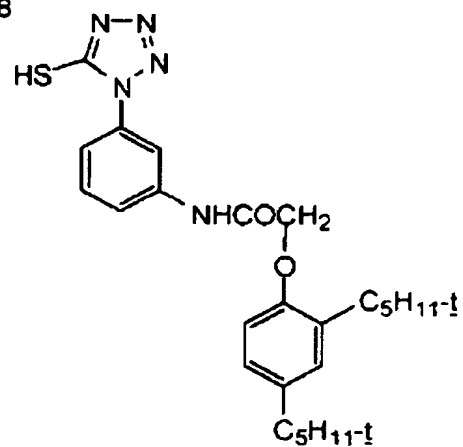
HET-17



HET-14



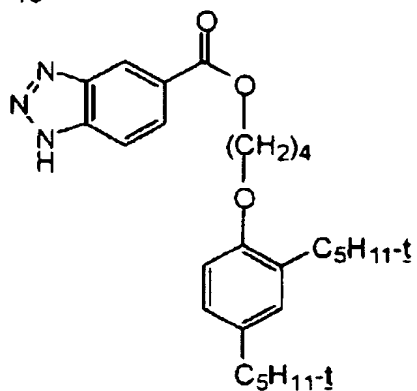
HET-18



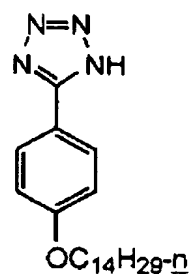
【0036】

【化 5】

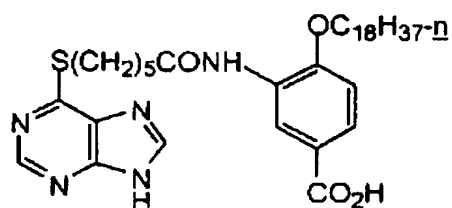
HET-19



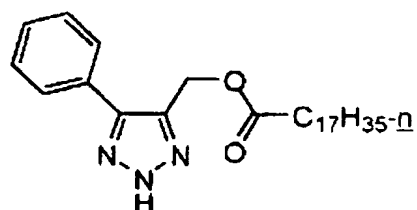
HET-23



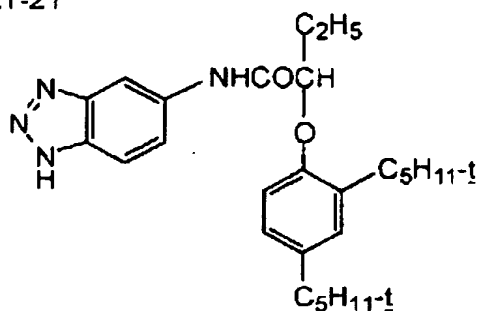
HET-20



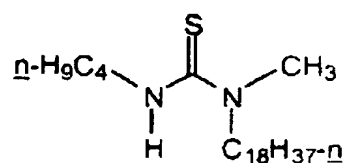
HET-24



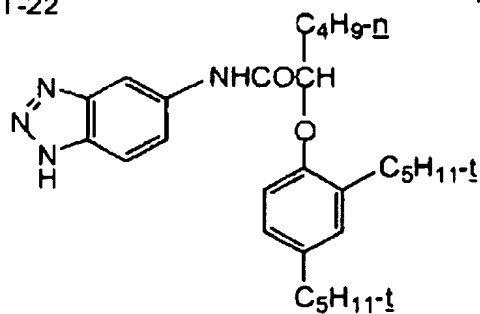
HET-21



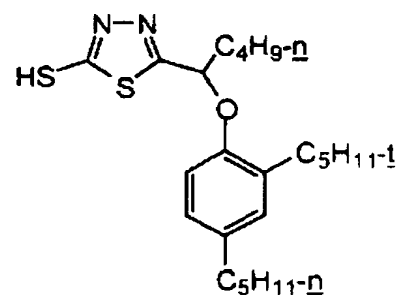
HET-25



HET-22



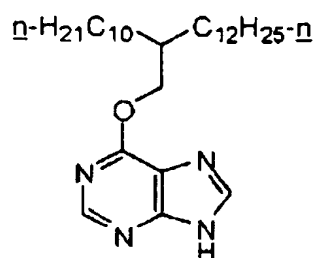
HET-26



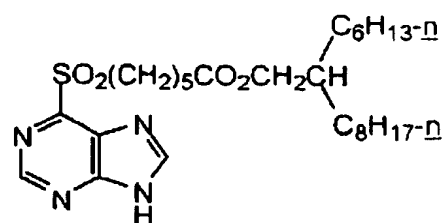
【0037】

## 【化 6】

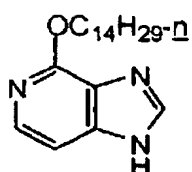
HET-27



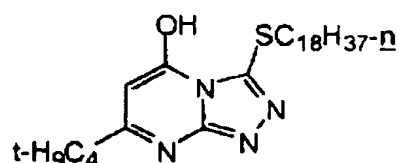
HET-32



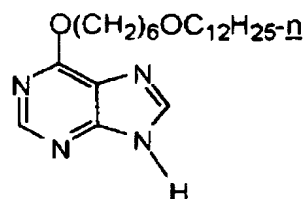
HET-28



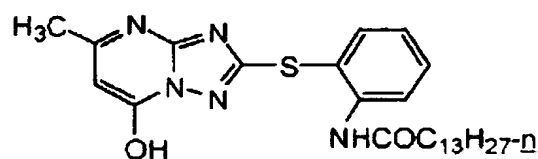
HET-33



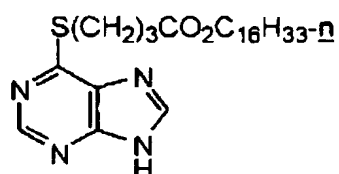
HET-29



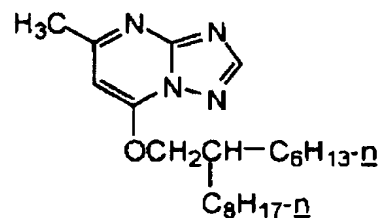
HET-34



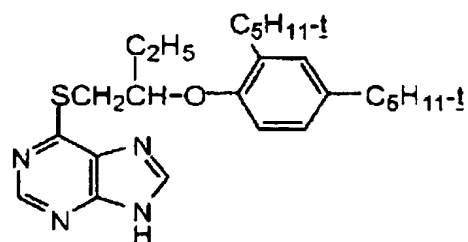
HET-30



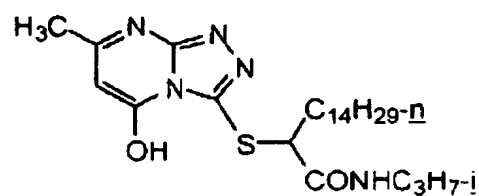
HET-35



HET-31



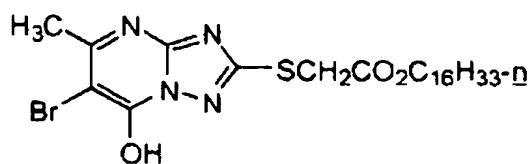
HET-36



## 【0038】

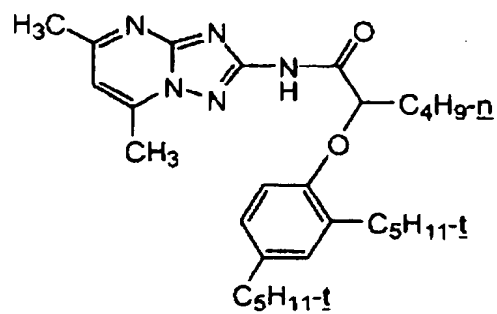
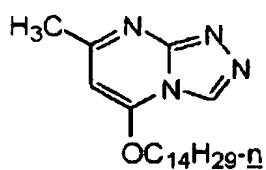
## 【化 7】

HET-37

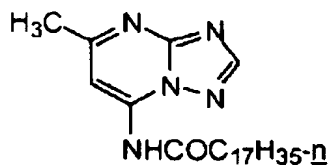


HET-41

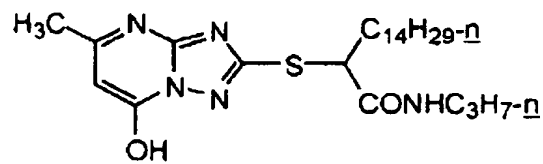
HET-38



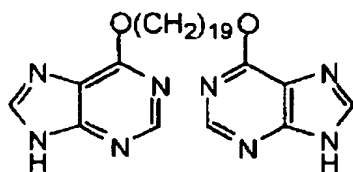
HET-39



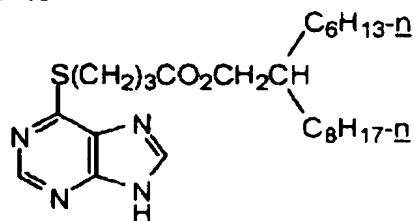
HET-42



HET-40



HET-43

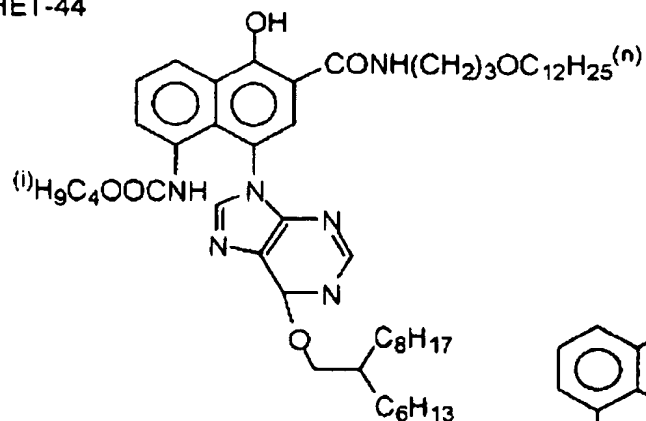


【0039】

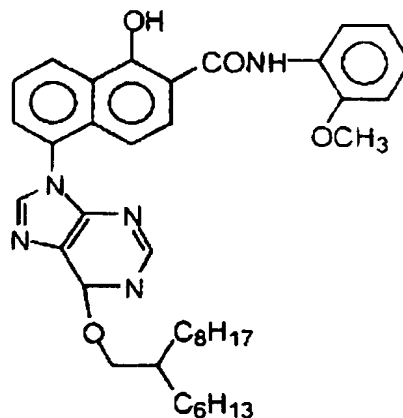


## 【化 8】

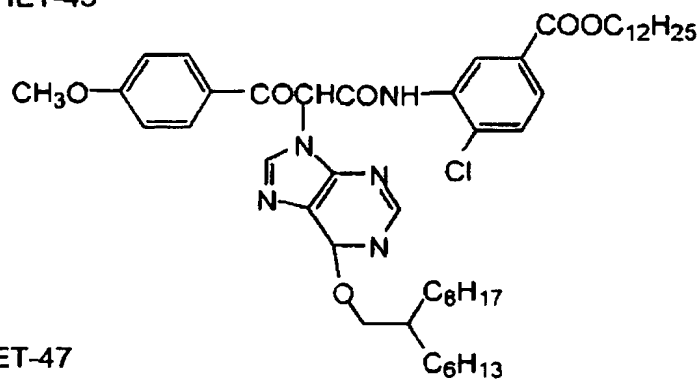
HET-44



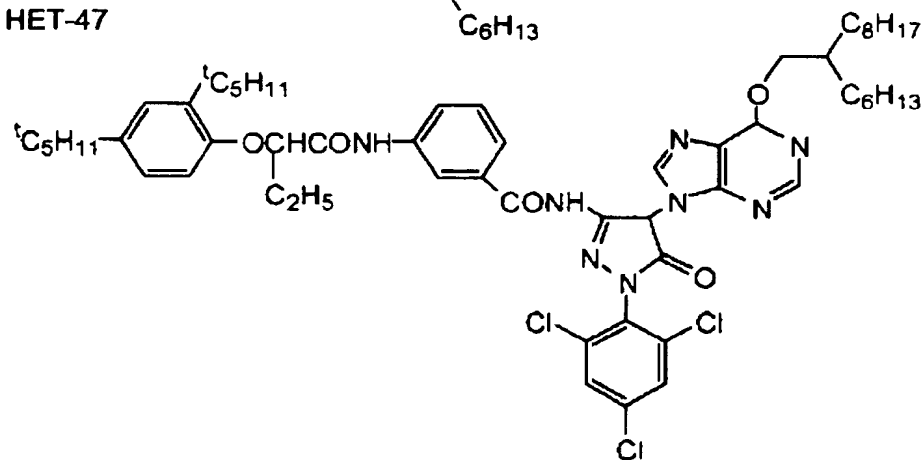
HET-46



HET-45



HET-47



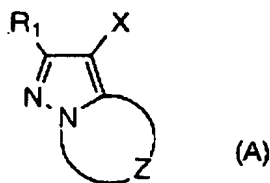
## 【0040】

次に、本発明において更に好ましい化合物である一般式（A）もしくは一般式

(B) で表される化合物について述べる。

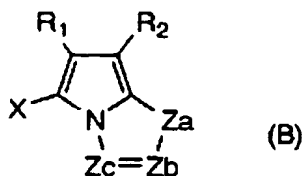
【0041】

【化9】



【0042】

【化10】



【0043】

一般式 (A) 中、 $R_1$  は、水素原子または、置換基を表す。 $Z$  は、窒素原子を 2 から 4 個含む 5 員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は、置換基 (縮合環を含む) を有してもよい。 $X$  は、水素原子、または置換基を表す。

【0044】

一般式 (B) 中、 $Z_a$  は、 $-NH-$  または、 $-CH(R_3)-$  を表し、 $Z_b$  及び  $Z_c$  は、それぞれ独立に  $-C(R_4)=$ 、または、 $-N=$  を表す。 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  は、それぞれハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値が 0.2 以上、1.0 以下の電子吸引性基を表す。 $R_4$  は、水素原子又は、置換基を表す。ただし、式中に 2 つの  $R_4$  が存在する場合には、2 つの  $R_4$  は同じであっても異なってもよい。 $X$  は、水素原子、または置換基を表す。

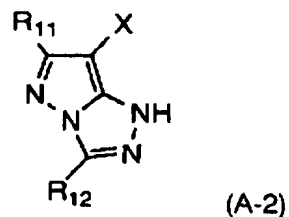
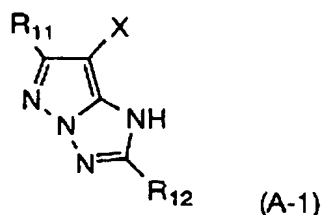
【0045】

以下、本化合物について詳細に説明する。一般式 (A) で表される骨格のうち好ましい骨格は、1H-ピラゾロ[1, 5-b][1, 2, 4]トリアゾール、1H-ピラゾロ[5, 1-c][1, 2, 4]トリアゾールであり、それぞれ一般式 (A-1

) 及び一般式 (A-2) で表される。

【0046】

【化11】



【0047】

式中、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ は、置換基を表し、Xは、水素原子または、置換基を表す。

【0048】

一般式 (A-1) 及び (A-2) における置換基  $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、X について詳しく説明する。

【0049】

$R_{11}$ は、例えば、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子）、アルキル基（炭素数1～60。例えば、メチル、エチル、プロピル、iso-ブチル、t-ブチル、t-オクチル、1-エチルヘキシル、ノニル、ウンデシル、ペタデシル、n-ヘキサデシル、3-デカンアミドプロピル）、アルケニル基（炭素数2～60。例えば、ビニル、アリル、オレイル）、シクロアルキル基（炭素数5～60。例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-t-ブチルシクロヘキシル、1-インダニル、シクロドデシル）、アリール基（炭素数6～60。例えば、フェニル、p-トリル、ナフチル）、アシルアミノ基（炭素数2～60。例えば、アセチルアミノ、n-ブタンアミド、オクタノイルアミノ、2-ヘキシルデカンアミド、2-(2', 4'-ジ-t-アミルフェノキシ)ブタンアミド、ベンゾイルアミノ、ニコチンアミド)、スルホンアミド基（炭素数1～60。例えば、メタンスルホンアミド、オクタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド）、ウレイド基（炭素数2～60。例えば、デシルアミノカルボニルアミノ、ジ-n-オクチルアミノカルボニルアミノ）、ウレタン基（炭素数2～60。例えば、ドデシルオキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、2-エチルヘキシル

オキシカルボニルアミノ)、アルコキシ基(炭素数1~60。例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、n-オクチロキシ、ヘキサデシロキシ、メトキシエトキシ)、アリールオキシ基(炭素数6~60。例えば、フェノキシ、2,4-ジ-t-アミルフェノキシ、4-t-オクチルフェノキシ、ナフトキシ)、アルキルチオ基(炭素数1~60。例えば、メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ、ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(炭素数6~60。例えば、フェニルチオ、4-トデシルオキシフェニルチオ)、アシル基(炭素数1~60。例えば、アセチル、ベンゾイル、ブタノイル、ドデカノイル)、スルホニル基(炭素数1~60。例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル、トルエンスルホニル)、シアノ基、カルバモイル基(炭素数1~60。例えば、N,N-ジシクロヘキシルカルバモイル)、スルファモイル基(炭素数0~60。例えば、N,N-ジメチルスルファモイル)、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、アルキルアミノ基(炭素数1~60。例えば、メチルアミノ、ジエチルアミノ、オクチルアミノ、オクタデシルアミノ)、アリールアミノ基(炭素数6~60。例えば、フェニルアミノ、ナフチルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ)、複素環基(炭素数0~60。好ましくは、環構成のヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選択されるものであって、ヘテロ原子以外に炭素原子をも環構成原子として含むものがさらに好ましく、環員数3~8、より好ましくは5~6であり、例えば、後述するXの項で例示する基)、アシルオキシ基(炭素1~60。例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ミリストイルオキシ、ベンゾイルオキシ)などが挙げられる。

#### 【0050】

上記の中でアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基は置換基を有するものや、可能な場合は縮合環を有するものも含み、この置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル

基、スルファモイル基が挙げられる。また、縮合環としては、ベンゼン等が挙げられる。

### 【0051】

これらの置換基のうち、好ましい $R_{11}$ としては、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基が挙げられ、より好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基である。特に好ましくは、分岐のアルキル基である。

### 【0052】

Xは、水素原子または置換基を表し、置換基としては、先に $R_{11}$ として列挙した置換基が挙げられる。Xにより表される置換基として好ましくは、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基若しくは、現像主薬の酸化体との反応で離脱する基を表し、該基としては、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素等）、アルコキシ基（エトキシ、メトキシカルボニルメトキシ、カルボキシプロピルオキシ、メタンスルホニルエトキシ、パーフルオロプロポキシ等）、アリアルオキシ基（4-カルボキシフェノキシ、4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ、4-メタンスルホニル-3-カルボキシフェノキシ、2-メタンスルホニル-4-アセチルスルファモイルフェノキシ等）、アシルオキシ基（アセトキシ、ベンゾイルオキシ等）、スルホニルオキシ基（メタンスルホニルオキシ、ベンゼンスルホニルオキシ等）、アシルアミノ基（ヘプタフルオロブチリルアミノ等）、スルホンアミド基（メタンスルホンアミド等）、アルコキシカルボニルオキシ基（エトキシカルボニルオキシ等）、カルバモイルオキシ基（ジエチルカルバモイルオキシ、ピペリジノカルボニルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ等）、アルキルチオ基（2-カルボキシエチルチオ等）、アリアルチオ基（2-オクチルオキシ-5-t-オクチルフェニルチオ、2-（2, 4-ジ-t-アミルフェノキシ）ブチリルアミノフェニルチオ等）、複素環チオ基（1-フェニルテトラゾリルチオ、2-ベンズイミダゾリルチオ等）、複素環オキシ基（2-ピリジルオキシ、5-ニトロ-2-ピリジルオキシ等）、5員もしくは6員の含窒素複素環基（1-トリアゾリル、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、5-クロロ-1-テトラゾリル、1-ベンゾトリアゾリル、2-フェニルカルバモイル-1-イミダゾリル、5, 5-

ジメチルヒダントイン-3-イル、1-ベンジルヒダントイン-3-イル、5, 5-ジメチルオキサゾリジン-2, 4-ジオン-3-イル、プリン等)、アゾ基(4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ等)等を挙げることができる。

### 【0053】

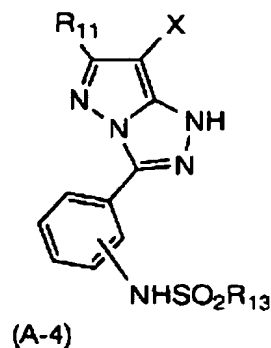
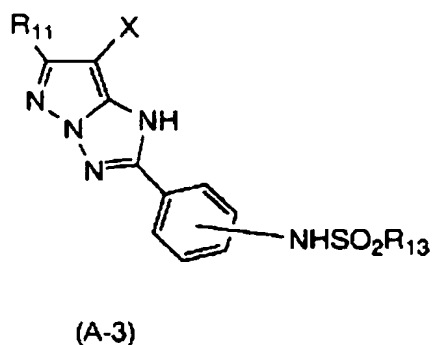
Xにより表される置換基として好ましくは、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルもしくは、アリールチオ基、カップリング活性に窒素原子で結合する5員若しくは、6員の含窒素ヘテロ環基であり、特に好ましくは、アルキル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、置換アリールオキシ基、置換アリールチオ基、アルキルチオ基または、1-ピラゾリル基である。

### 【0054】

R<sub>12</sub>は、R<sub>11</sub>について例示した置換基が挙げられ、好ましい置換基として、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。より好ましくは、置換アルキル基、置換アリール基であり、もっとも好ましい基は、置換アリール基であり、一般式(A-3)、(A-4)で表される化合物が好ましい。一般式(A-3)及び(A-4)において、-NH SO<sub>2</sub>R<sub>13</sub>の置換位置に特に制限はないが、m-及びp-位が好ましく、p-位が最も好ましい。

### 【0055】

#### 【化12】



### 【0056】

一般式中、R<sub>11</sub>、Xは、一般式(A-1)、(A-2)と同義であり、R<sub>13</sub>は、

置換基を表す。 $R_{13}$ の置換基としては、先に $R_{11}$ として列挙した置換基が挙げられる。置換基として好ましくは、置換アリール基、置換もしくは無置換のアルキル基が挙げられる。この場合の置換基としては、先に $R_{11}$ とし列挙した置換基が挙げられる。

#### 【0057】

前記一般式(A-1)、(A-2)で表される、本発明に好ましく使用される化合物は、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ を介して二量体以上の多量体を形成してもよく、また、高分子鎖に結合していてもよい。本発明において、好ましくは、一般式(A-1)で表される化合物であり、更に一般式(A-3)で表される化合物がより好ましい。

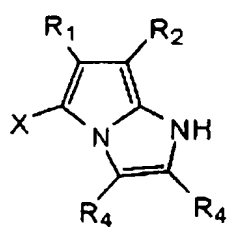
#### 【0058】

次に、一般式(B)について説明する。

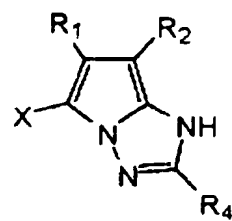
本発明の一般式(B)により表される化合物として具体的には、下記一般式(B3)～(B10)で表わされる。

#### 【0059】

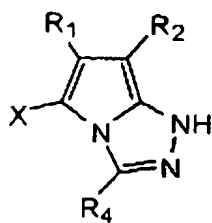
## 【化 13】



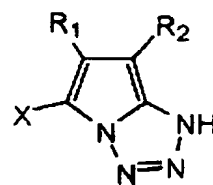
(B3)



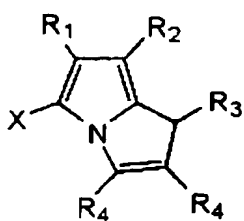
(B4)



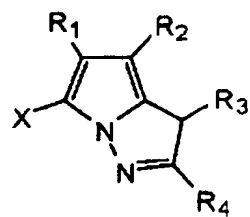
(B5)



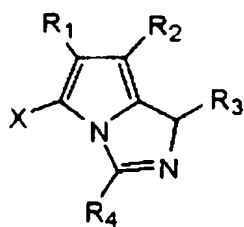
(B6)



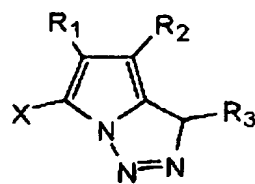
(B7)



(B8)



(B9)



(B10)

## 【0060】

式中、 $R_1 \sim R_4$ 、及びXは、一般式(B)におけるそれぞれと同義である。



## 【0061】

本発明において、一般式 (B3)、(B4)、(B5)、(B8) で表される化合物が好ましく、特に (B4) で表される化合物が好ましい。

## 【0062】

一般式 (B) において、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  で表わされる置換基は、ハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値が、0.20 以上 1.0 以下の電子吸引性基である。好ましくは、 $\sigma_p$  値が、0.2 以上 0.8 以下の電子吸引性基である。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年に L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則により求められた置換基定数には  $\sigma_p$  値がと  $\sigma_m$  値があり、これらの値は多くの一般的な成書に記載あるが、例えば、J. A. Dean 編「Lange's Handbook of Chemistry」第 12 版、1979 年 (McGraw-Hill) や「化学の領域-増刊-」、122 号、96～103 頁、1979 年 (南江堂)、Chemical Review, 91 巻、165 頁～195 頁、1991 年に詳しい。

## 【0063】

本発明において  $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  は、ハメットの置換基定数値によって規定されるが、これらの成書に記載の文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなくその値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲に含まれる限り包含されることは勿論である。

## 【0064】

$\sigma_p$  値が 0.2 以上 1.0 以下の電子吸引性基である具体例として、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、等が挙げられる。これらの置換基のうち更に置換基を有することが可能な基は、後述する  $R_4$  で挙げるような置換基を更に有していてもよい。

## 【0065】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>として好ましくは、アシル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルホニル基であり、より好ましくは、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基である。

【0066】

R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>の組み合わせとして好ましくは、R<sub>1</sub>がシアノ基で、R<sub>2</sub>がシクロアルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基の時である。

【0067】

R<sub>4</sub>は、水素原子もしくは置換基を表し、置換基としては、上記のR<sub>11</sub>に列挙した置換基が挙げられる。

【0068】

R<sub>4</sub>の好ましい置換基としては、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、が挙げられ、より好ましくは、アルキル基、置換アリール基であり、もっとも好ましい基は、置換アリール基である。この場合の置換基として、上記に挙げた置換基が挙げられる。

【0069】

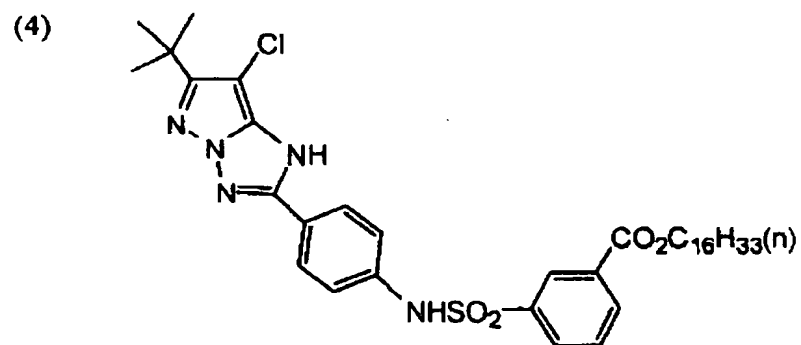
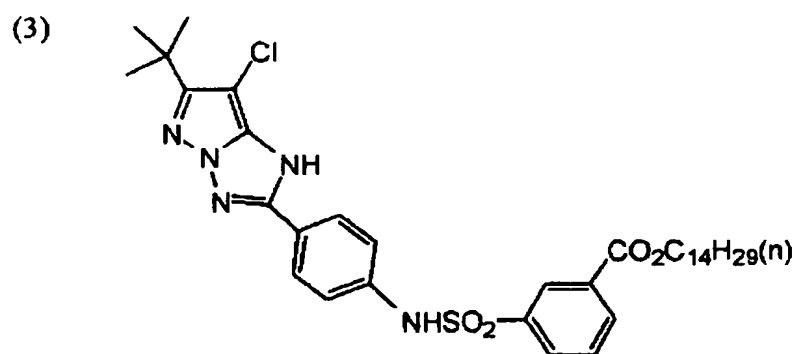
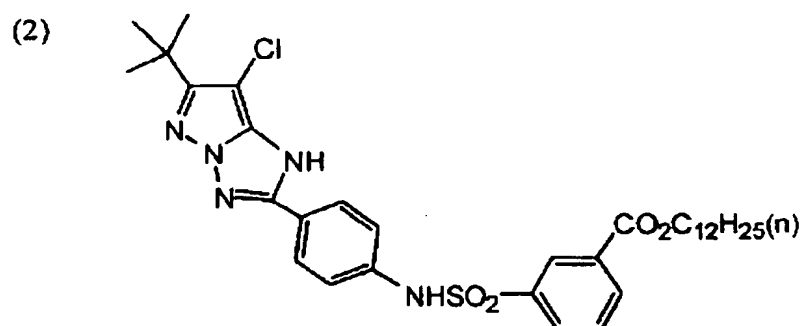
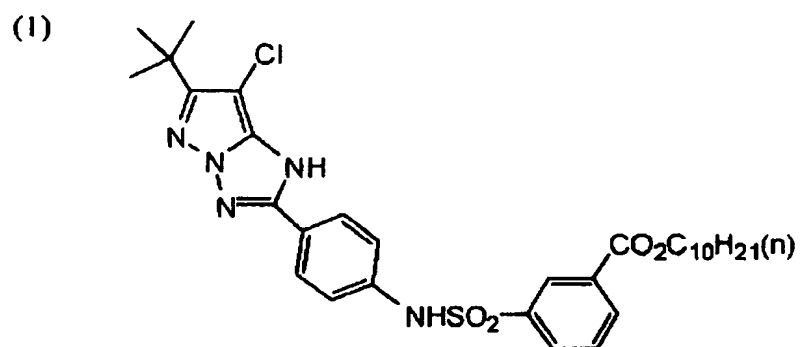
Xは、一般式(A)と同じである。

【0070】

以下に好ましく使用される本発明の化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

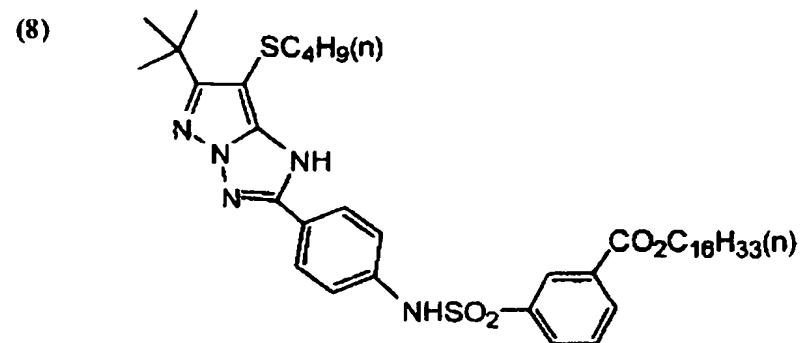
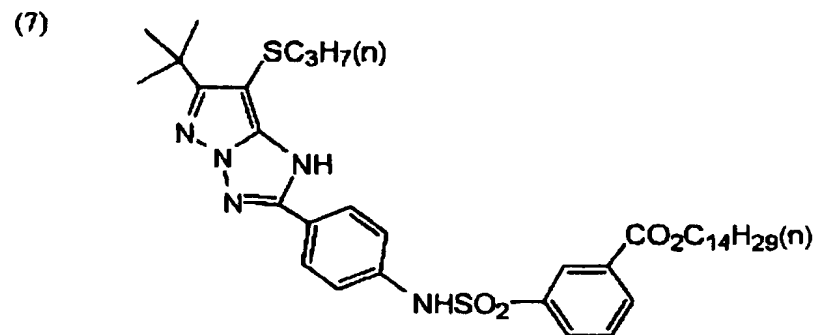
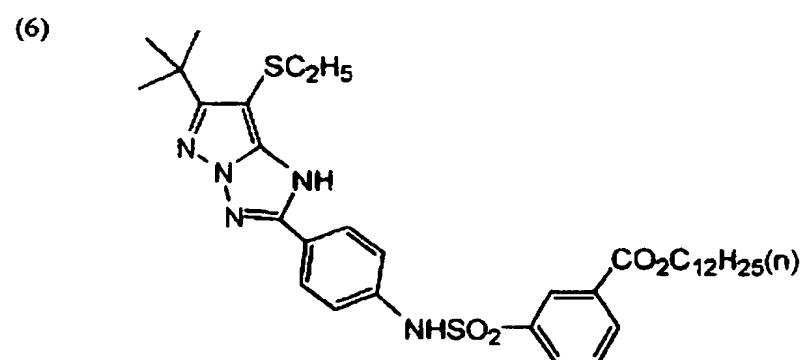
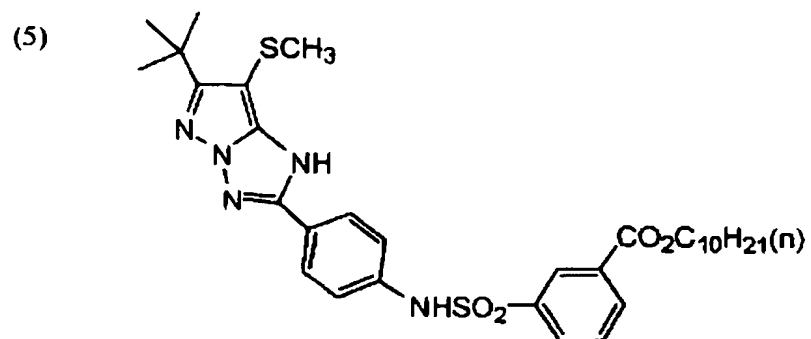
【0071】

【化 14】



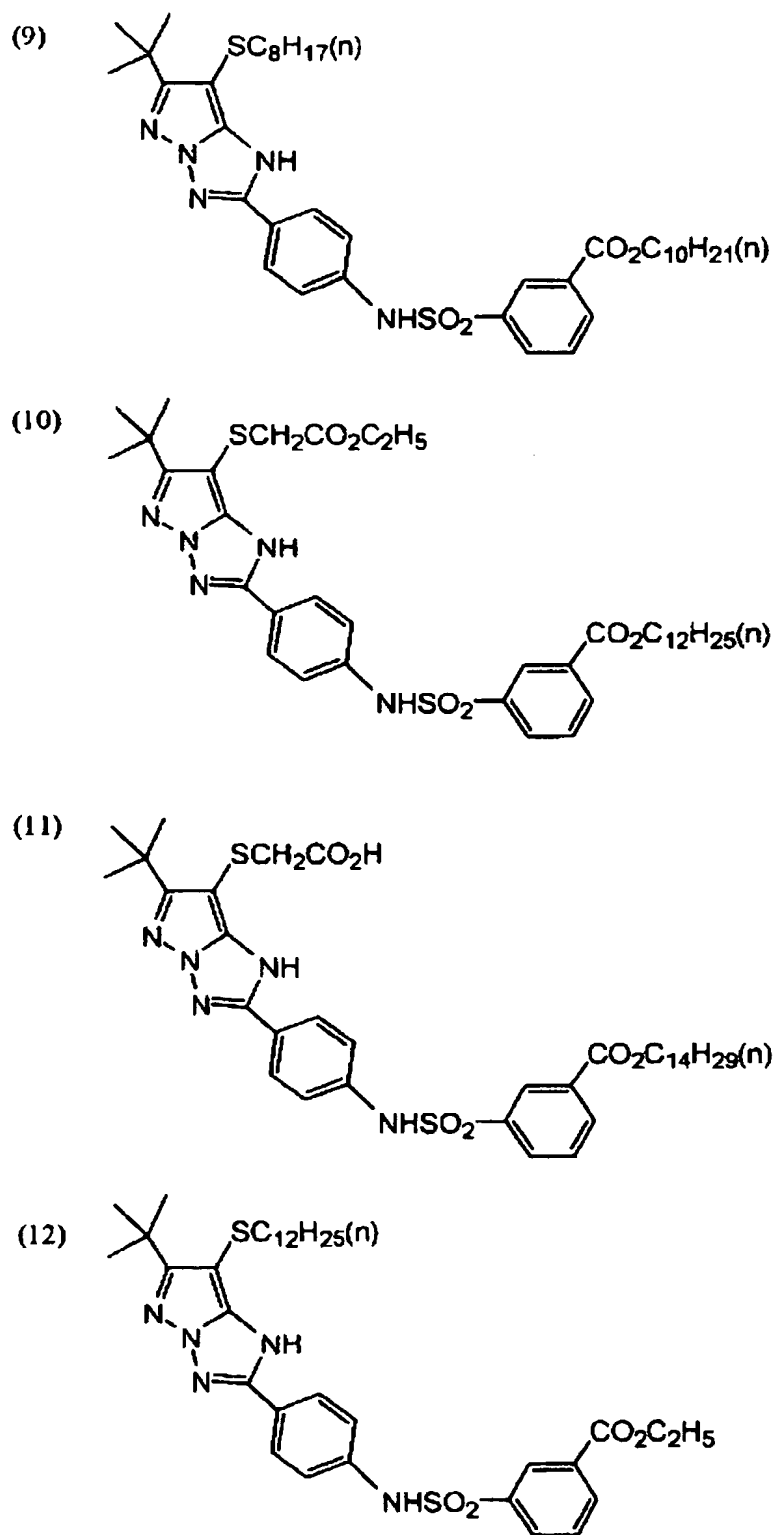
【0072】

【化15】



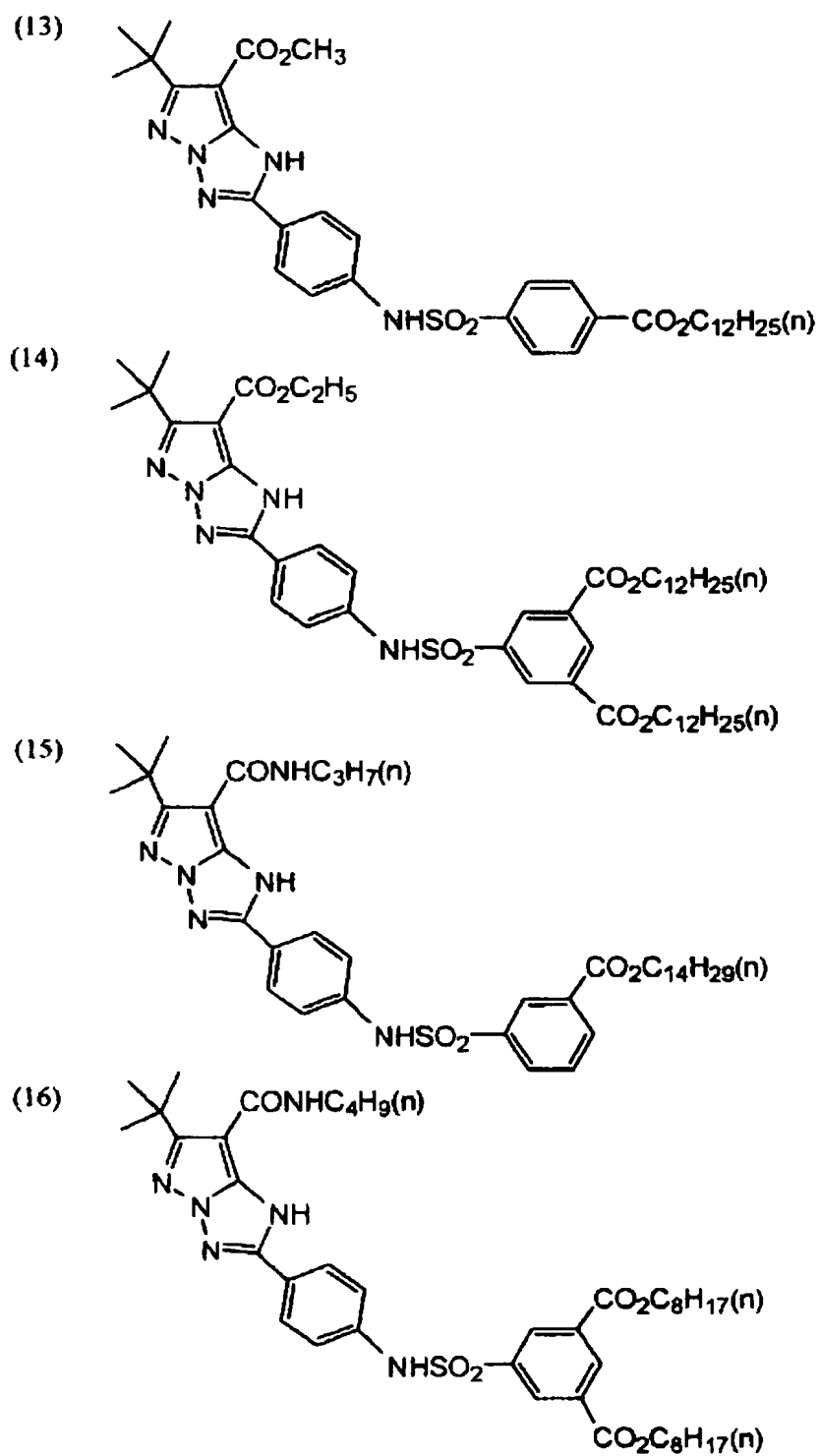
【0073】

## 【化 16】



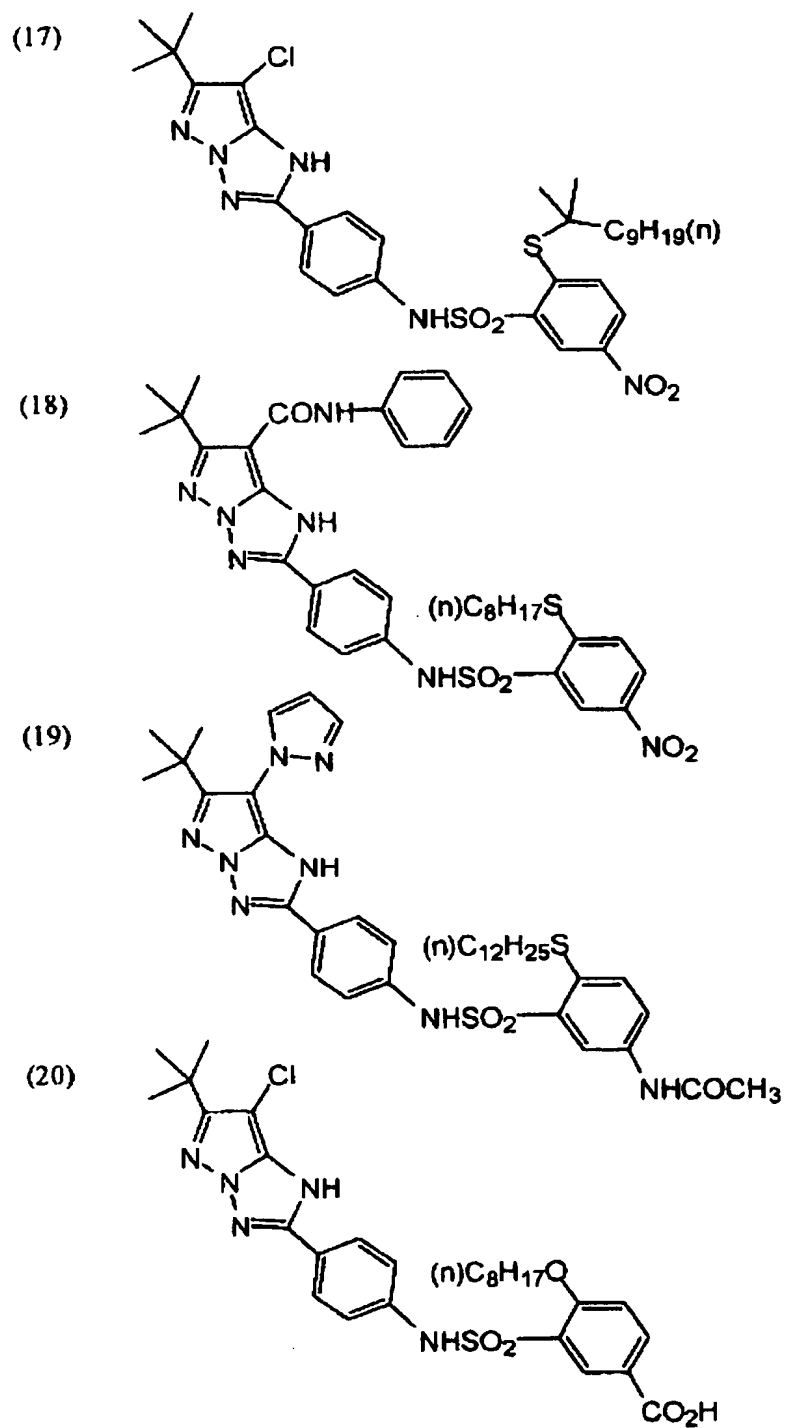
## 【0074】

【化 17】



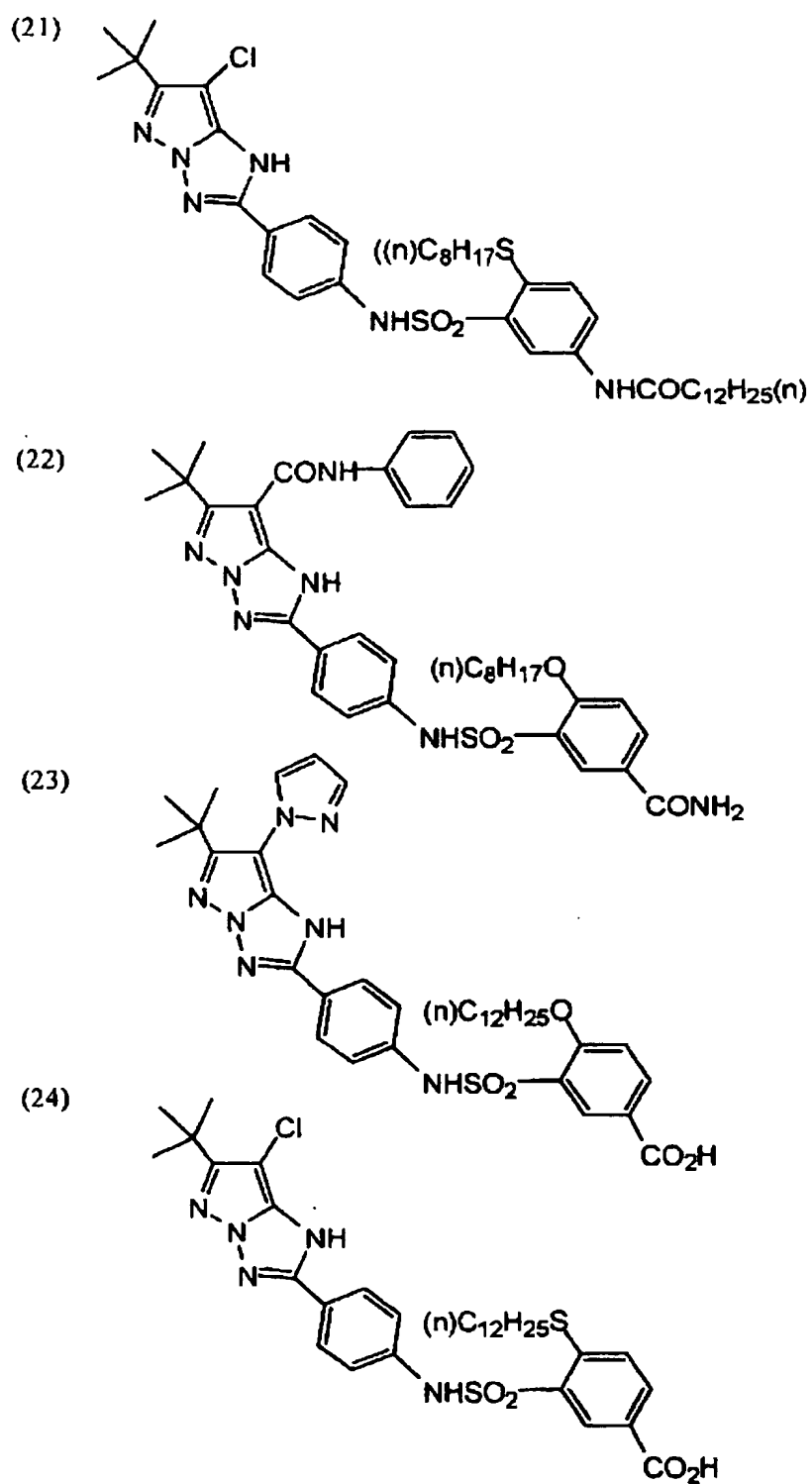
【0075】

【化 18】



【0076】

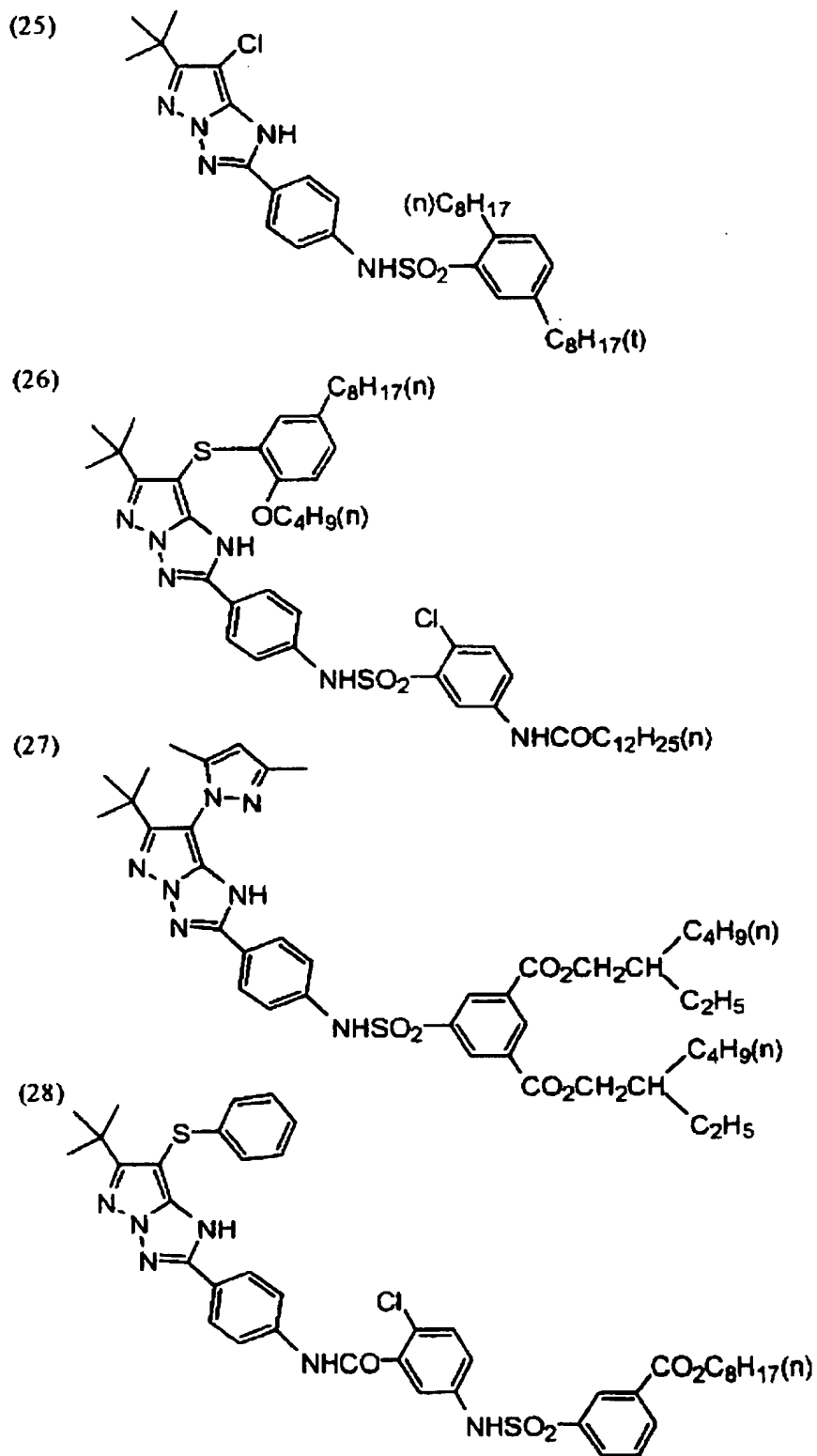
【化 19】



【0077】



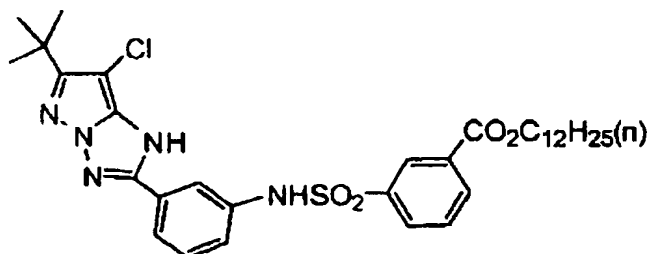
【化 20】



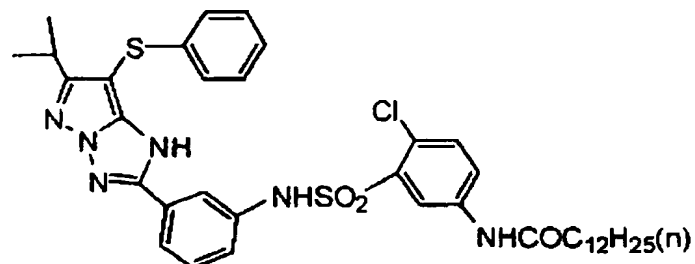
【0078】

## 【化 21】

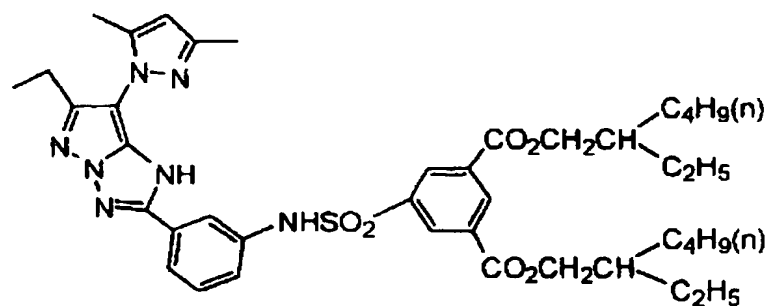
(29)



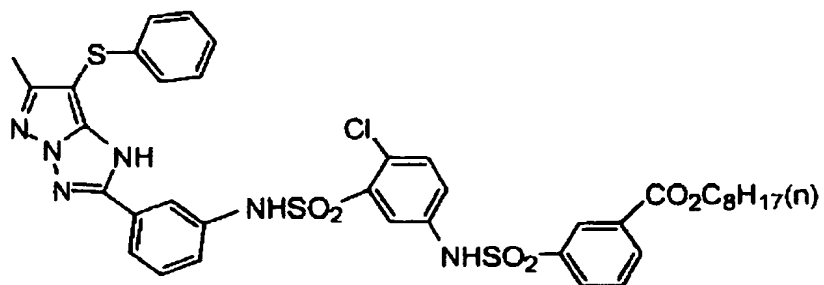
(30)



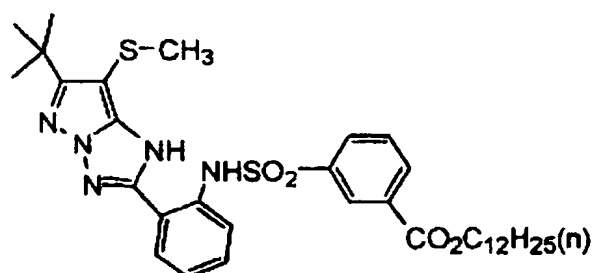
(31)



(32)



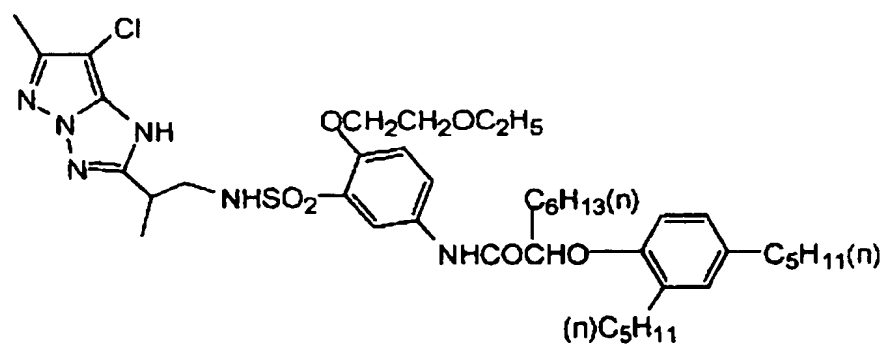
(33)



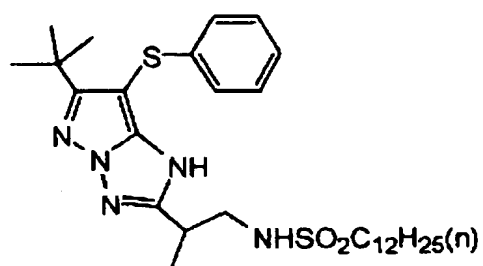
【0079】

## 【化 2 2】

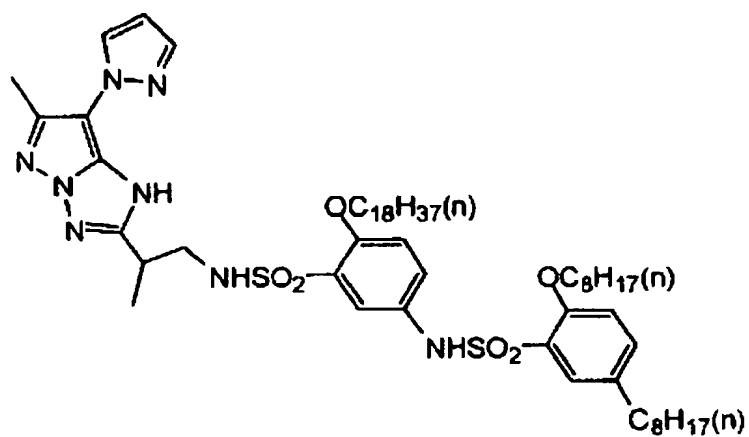
(34)



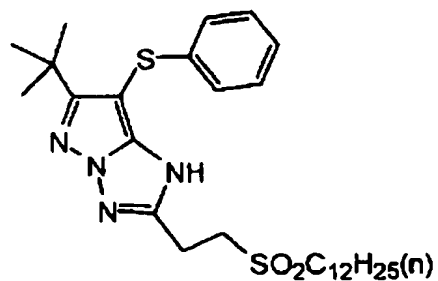
(35)



(36)

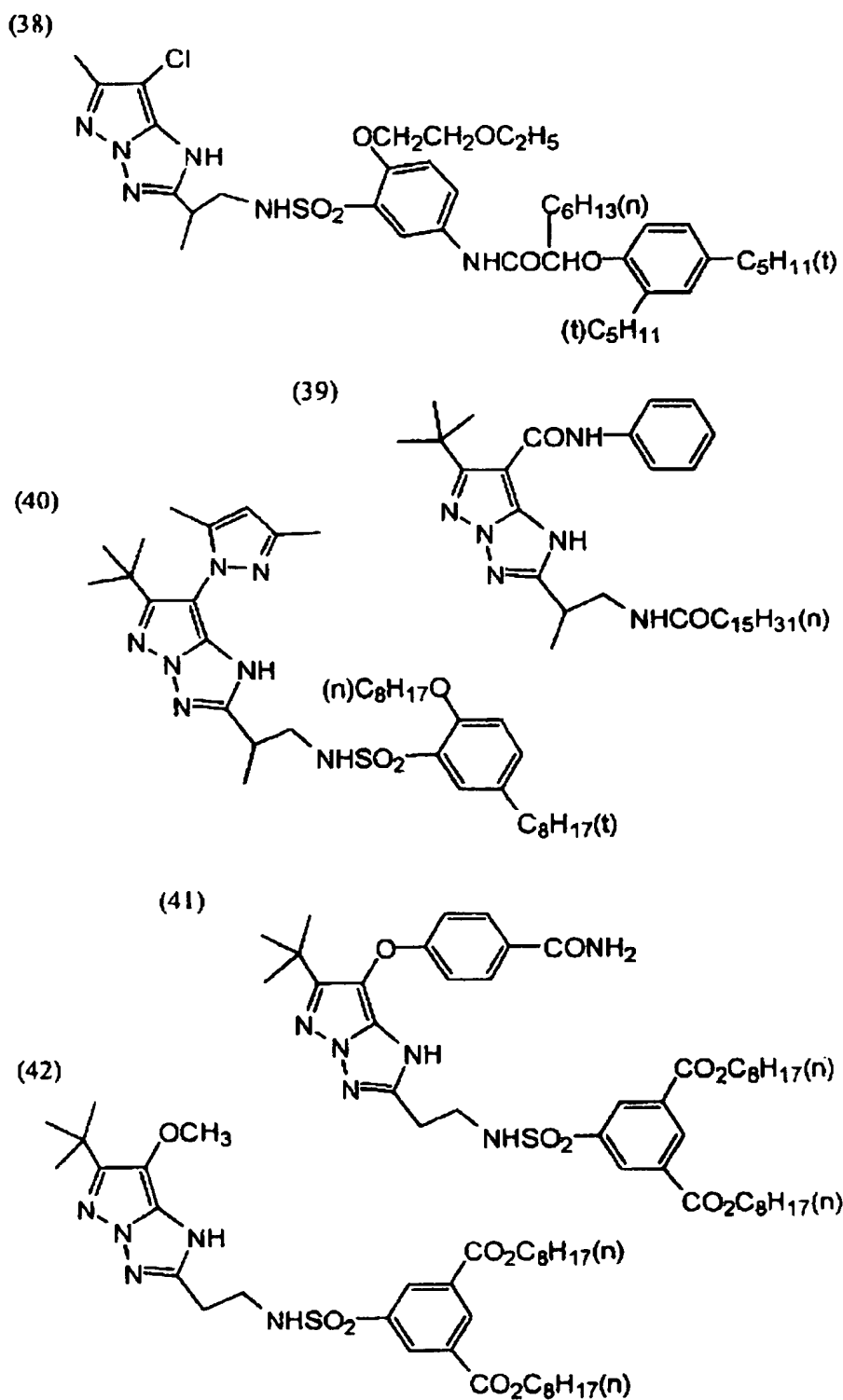


(37)



【 0 0 8 0 】

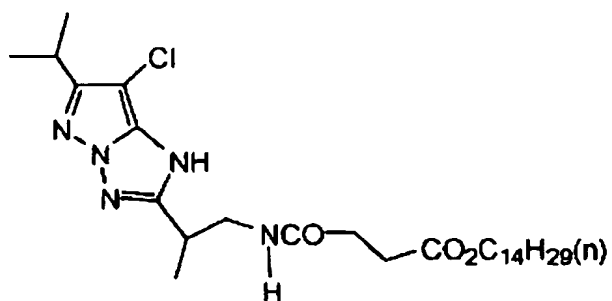
## 【化 23】



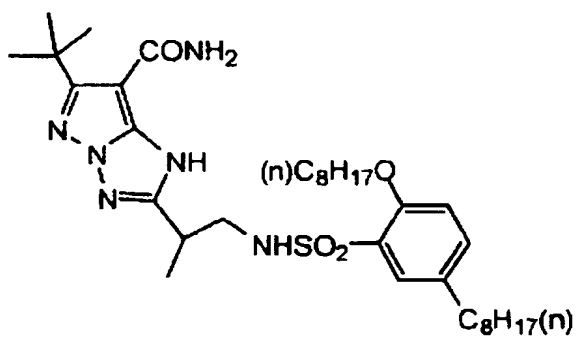
【0081】

## 【化 24】

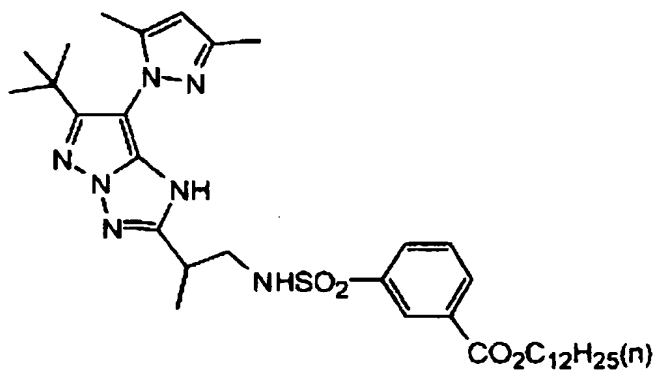
(43)



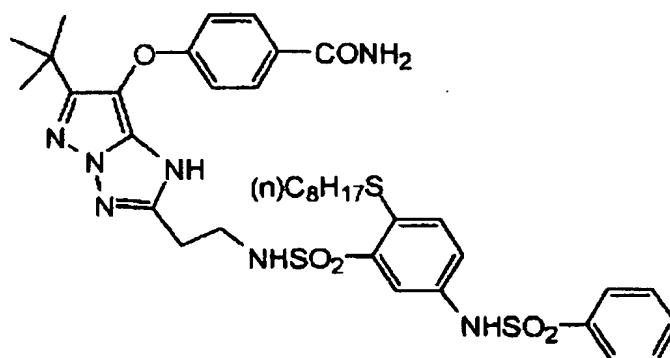
(44)



(45)



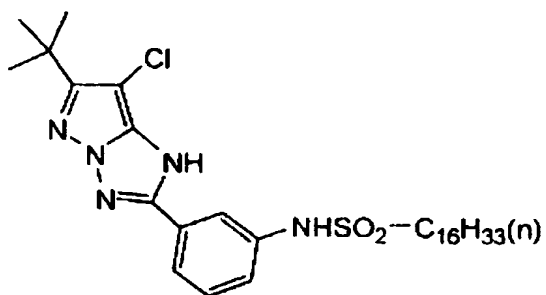
(46)



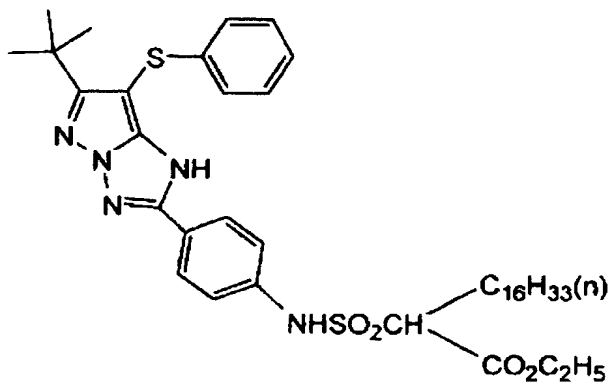
【0082】

【化 25】

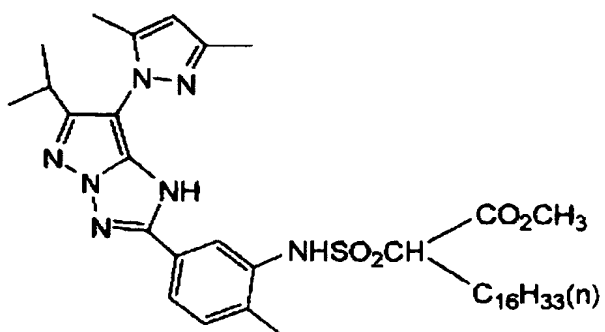
(47)



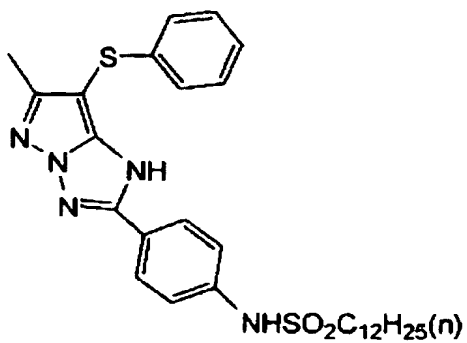
(48)



(49)



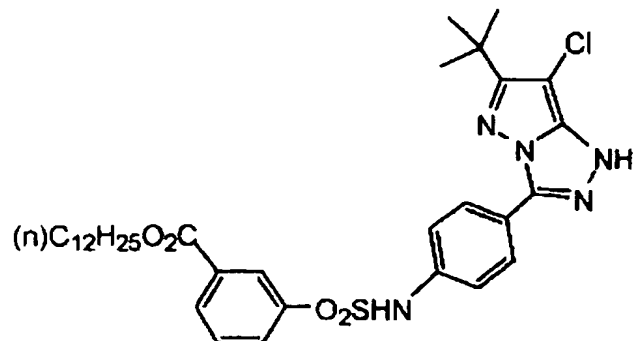
(50)



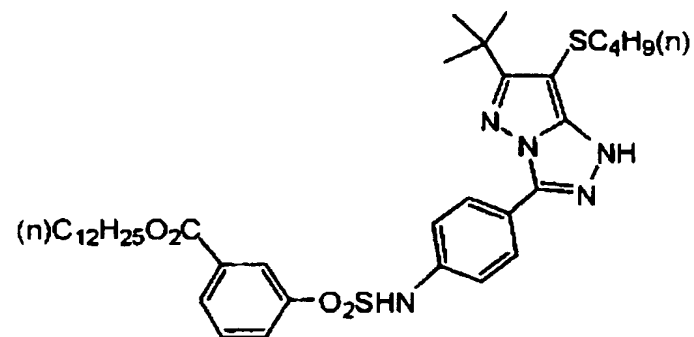
【0083】

## 【化 26】

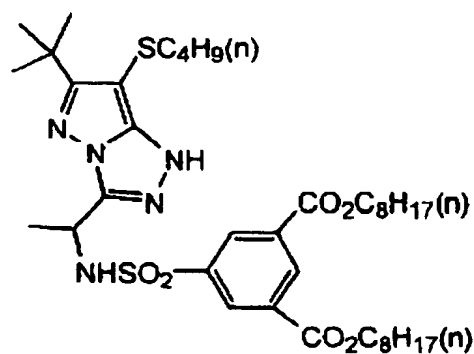
(51)



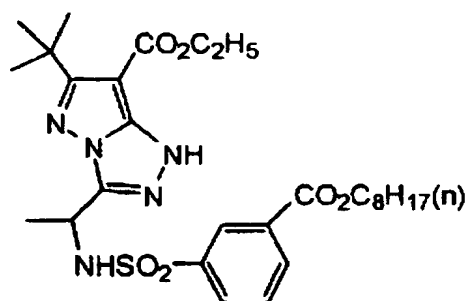
(52)



(53)



(54)



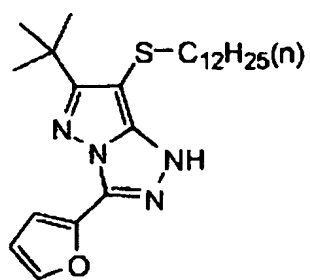
## 【0084】



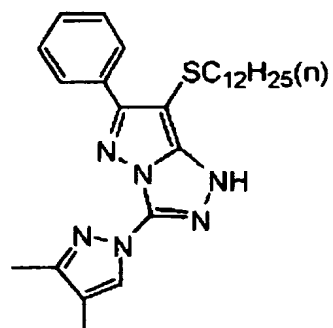


## 【化 28】

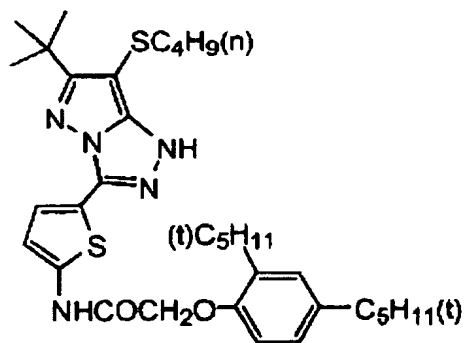
(60)



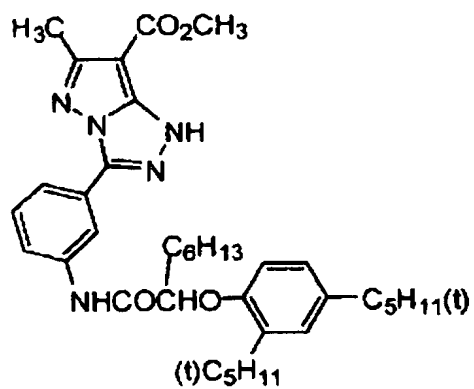
(61)



(62)

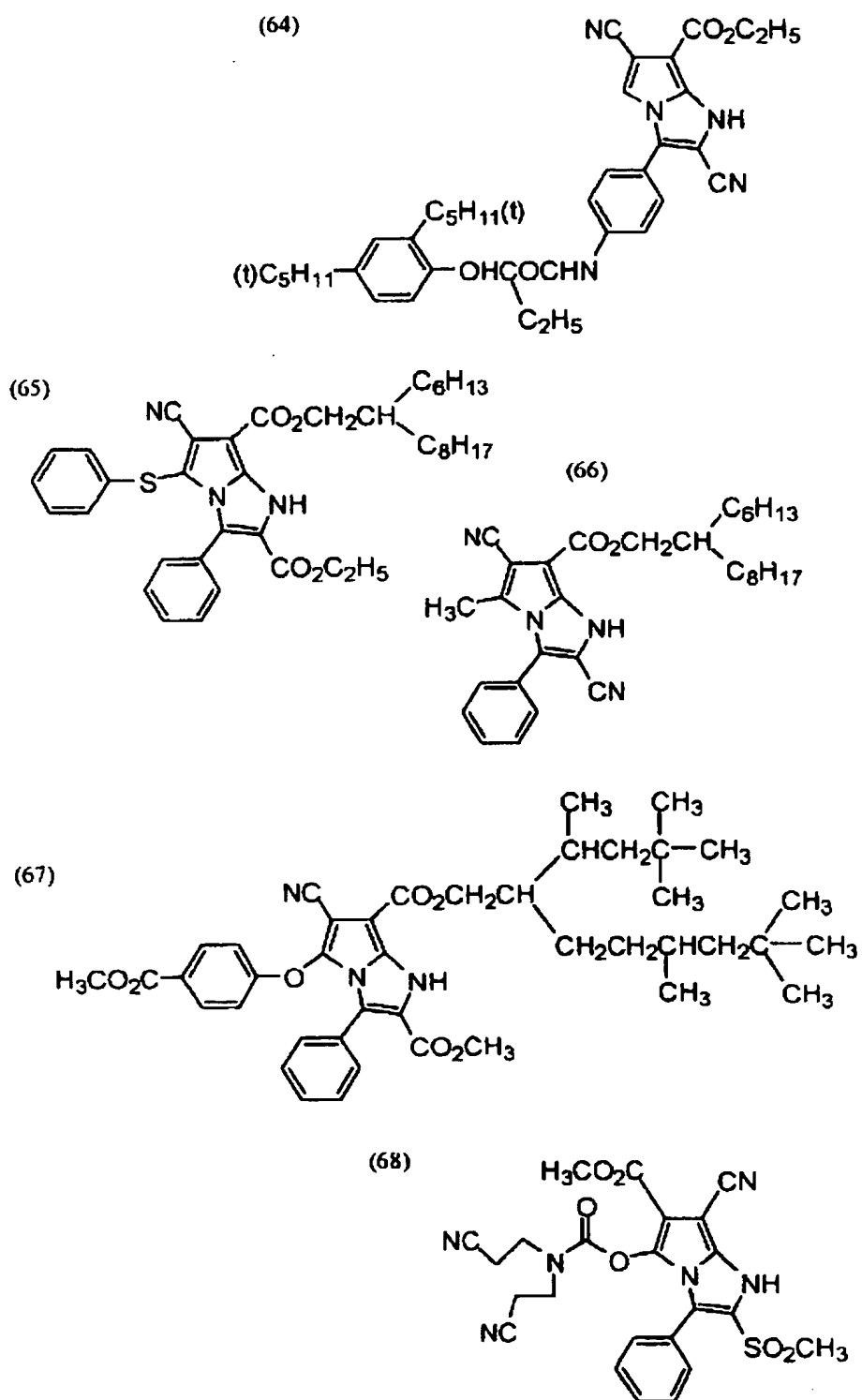


(63)



【0086】

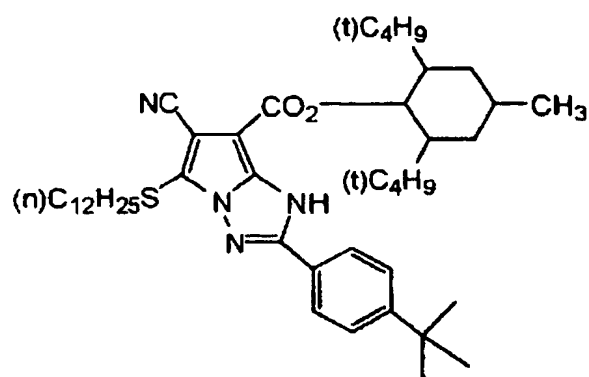
【化 29】



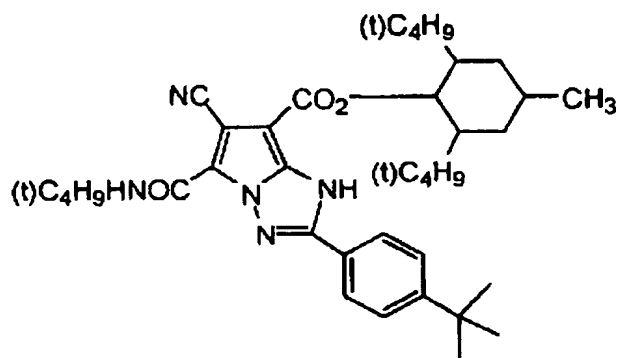
【0087】

【化 30】

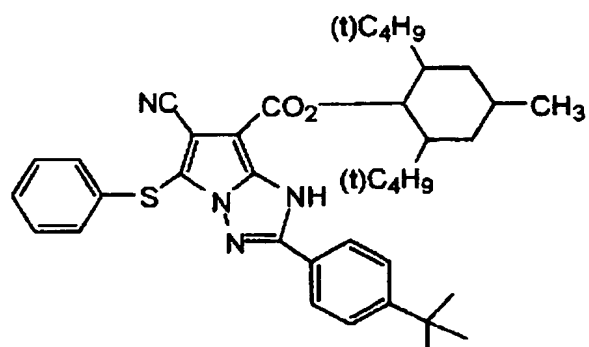
(69)



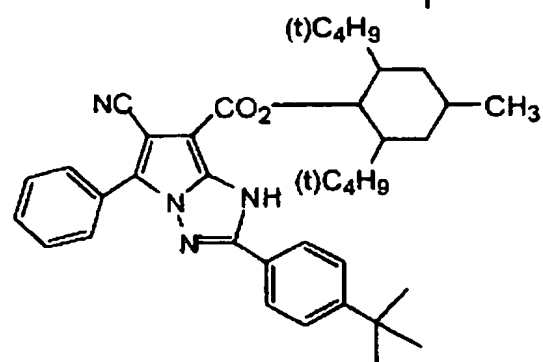
(70)



(71)



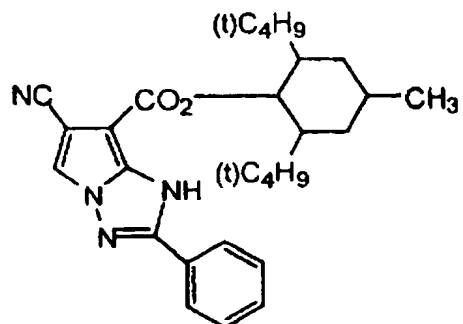
(72)



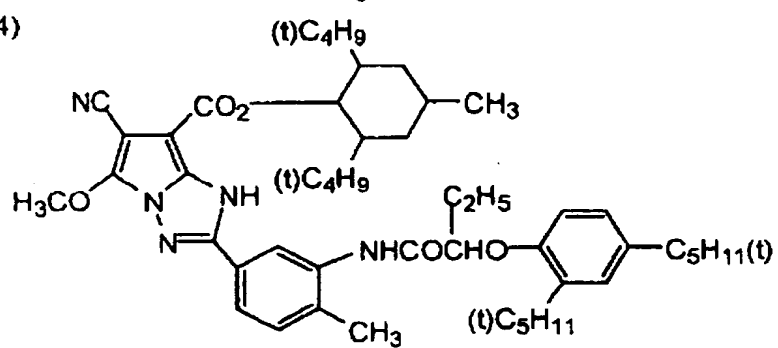
【0088】

## 【化 3 1】

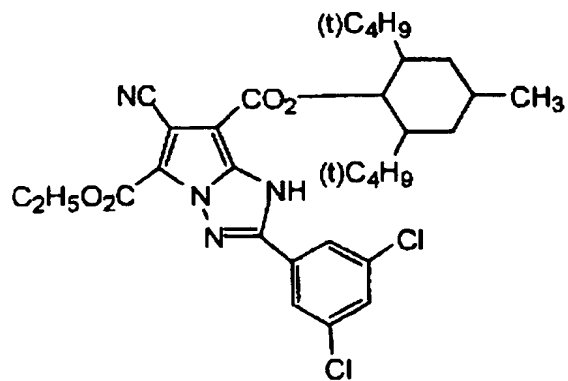
(73)



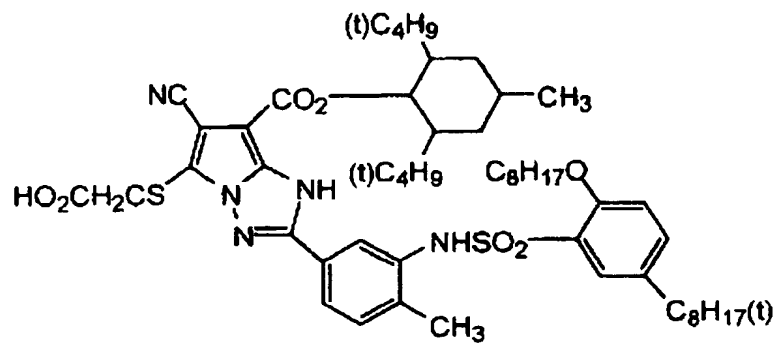
(74)



(75)



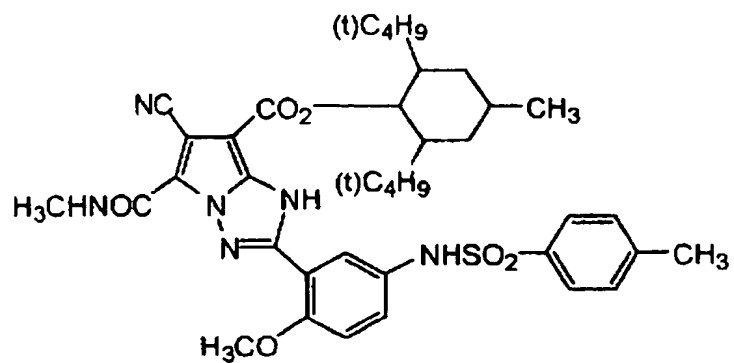
(76)



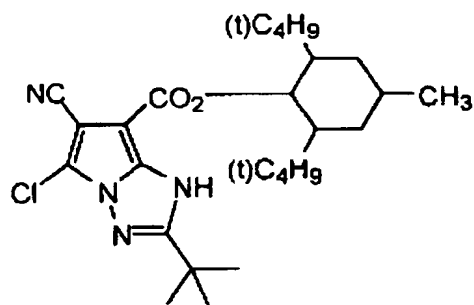
【 0 0 8 9 】

【化3 2】

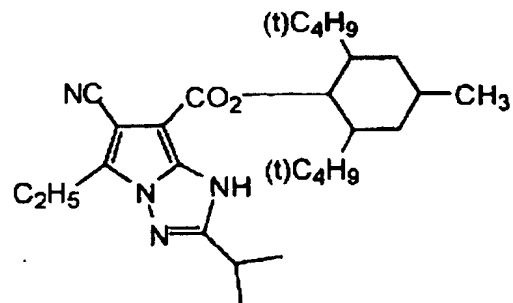
(77)



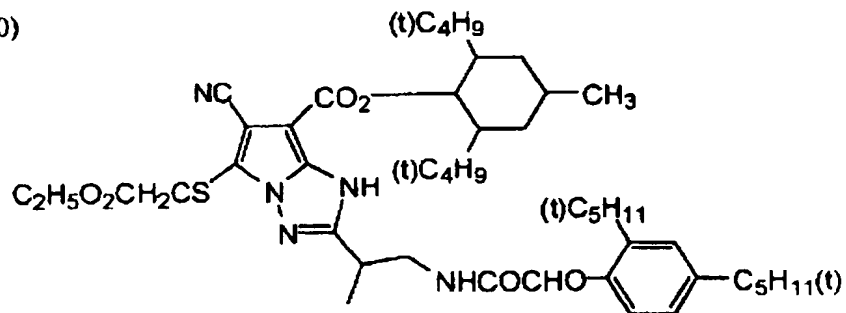
(78)



(79)



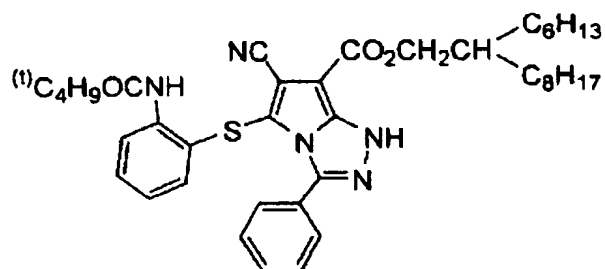
(80)



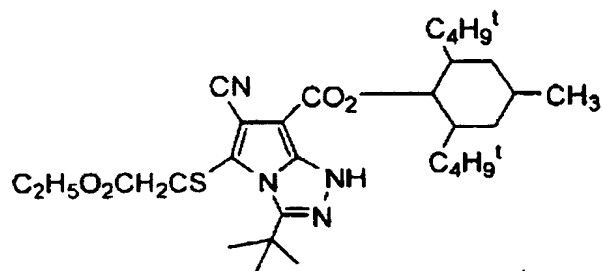
【 0 0 9 0 】

## 【化 33】

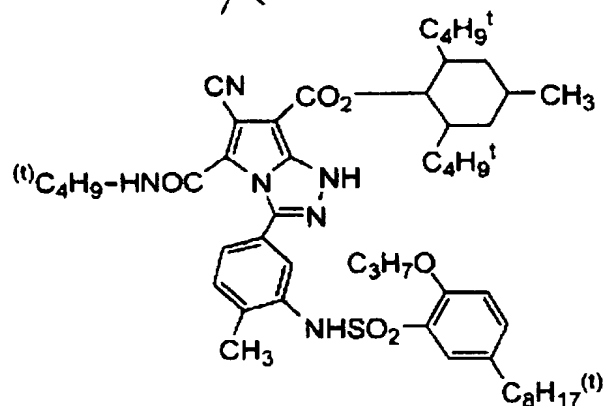
(81)



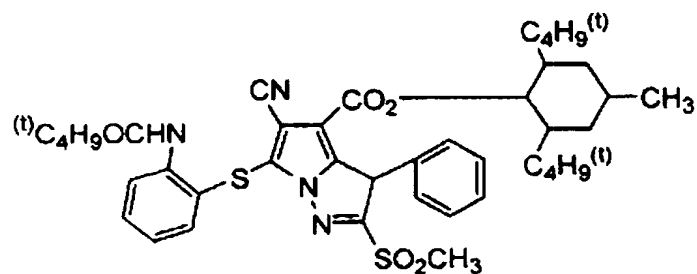
(82)



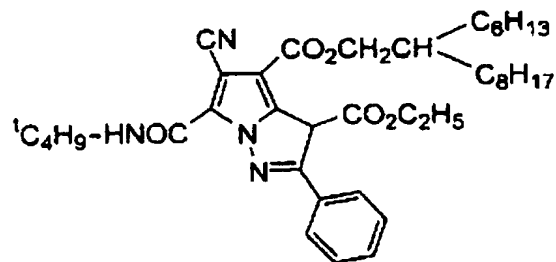
(83)



(84)



(85)



## 【0091】

本発明の一般式 (A)、一般式 (B) で表される化合物は、例えば、特開昭 6

1-65245号、特開昭61-65246号、特開昭61-147254号、特開平8-122984号等の各公報に記載の合成方法にて容易に合成できる。

#### 【0092】

本発明のカラー写真感光材料は、支持体上に、感度の異なる2層以上の感色性層より構成される単位青感性ハロゲン化銀乳剤層、感度の異なる2層以上の感色性層より構成される単位緑感性ハロゲン化銀乳剤層、感度の異なる2層以上の感色性層より構成される単位赤感性ハロゲン化銀乳剤層を有していなければならない。

#### 【0093】

感光性乳剤層の他に、例えば、保護層、混色防止層、イエローフィルター層（混色防止層を兼ねる）、ハレーション防止層の各種の非感光性層を設けることが好ましい。

#### 【0094】

層の配列の順番に特に制限はないが、典型的な例としては、支持体側から最も離れた位置から支持体に向かって順番に、保護層、複数の青感性乳剤層、イエローフィルター層（混色防止層を兼ねる）、複数の緑感性乳剤層、混色防止層、複数の赤感性乳剤層、混色防止層、ハレーション防止層の順に配列されたカラー写真感光材料を挙げることができる。

#### 【0095】

複数の層より成る同一感色性層は、感度の異なる乳剤層から成り、これらの層の配列順に特に制限はないが、支持体からより離れた側により感度の高い乳剤層を配置するのが一般的である。

#### 【0096】

本発明における単位青感性ハロゲン化銀乳剤層とは、感度の異なる複数の青感性層により構成されるユニットを意味しているが、これら複数の青感性層は互いに隣接して配置されていなくともよい。

#### 【0097】

また、単位緑感性ハロゲン化銀乳剤層、単位赤感性ハロゲン化銀乳剤層についても、乳剤層の感色性が各々、緑感性、赤感性であることを除いて前記単位青感

性ハロゲン化銀乳剤層と同じ意味である。

#### 【0098】

高感度化の目的で、先述した典型的な配列以外に、感色性の異なる青、緑、赤感性乳剤層の中で各々最も感度の高い層を支持体から最も離れた位置に設置することもできる。すなわち、例えば支持体から最も離れた位置から順番に、保護層、最高感度青感性乳剤層、混色防止層、最高感度緑感性乳剤層、混色防止層、最高感度赤感性乳剤層、混色防止層、複数の青感性乳剤層、イエローフィルター層（混色防止層を兼ねる）、複数の緑感性乳剤層、混色防止層、複数の赤感性乳剤層、混色防止層、ハレーション防止層のごときである。

#### 【0099】

また、高感度化の目的で、「最高感度青感性乳剤層、（必要により混色防止層、）最高感度緑感性乳剤層、（必要により混色防止層、）最高感度赤感性乳剤層（、必要により混色防止層）」よりなる最高感度ユニット層を支持体より最も離れた乳剤層として配置し、更に支持体に向かって、一層ないし複数の層よりなる青感性乳剤層、混色防止層、一層ないし複数の層よりなる緑感性乳剤層、混色防止層、一層ないし複数の層よりなる赤感性乳剤層、混色防止層、ハレーション防止層の順に配置することもできる。

#### 【0100】

更に、高感度化の目的で、感光材料に入射された光を効率的に利用するために、光反射層を適宜設置することができる。光反射層に含有される反射物質としては、微小サイズのハロゲン化銀粒子や $\text{TiO}_2$ に代表される無機結晶が挙げられる。これらの場合、例えば微小ハロゲン化銀粒子を使用する場合、入射光の波長を選択的に反射する目的で、所望の光の波長に応じて粒子の厚みを設定することが好ましい。

#### 【0101】

本発明のカラー写真感光材料に含有される銀の総含有量は、塗布量として $3.0 \text{ g/m}^2 \sim 8.5 \text{ g/m}^2$ であるのが好ましい。

#### 【0102】

本発明のカラー写真感光材料の特定写真感度は、特に制限はないが、好ましく



は640以上、より好ましくは800以上であるが、1000以上で使用されることが本発明の効果を発現する上で特に好ましい。

#### 【0103】

まず、本発明のハロゲン化銀粒子について詳細に説明する。

本発明の平板粒子は沃化銀を含有するハロゲン化銀であり、沃臭化銀または沃塩臭化銀である。

#### 【0104】

本発明で平板粒子とは2つの対向する平行な(111)主表面を有するハロゲン化銀粒子を言う。本発明の平板粒子は1枚の双晶面あるいは2枚以上の平行な双晶面を有する。双晶面とは(111)面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合にこの(111)面のことをいう。この平板粒子は、粒子を主表面に対して垂直方向から見た時に三角形状、六角形状もしくはその中間の切頭三角形の形状をしており、それぞれ互いに平行な外表面を有している。

#### 【0105】

平板粒子に含まれないハロゲン化銀粒子には、正常晶粒子、あるいは非平行な2枚以上の双晶面を有する粒子が含まれる。非平行な2枚の双晶面を有する粒子は三角錐状のものや棒状のものが含まれる。これらを総称して非平板粒子とする。

#### 【0106】

平板粒子の円相当直径ならびに粒子厚みは、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の並行な外表面の投影面積と等しい面積を有する円の直径(円相当直径)と粒子厚みを求める。この場合、粒子厚みはレプリカの影(シャドウ)の長さから算出する。また、非平板粒子に対しては、粒子の投影面積が最大となる場合の投影面と等しい面積を有する円の直径を円相当直径とする。非平板粒子の粒子厚みは、例えば三角錐型のように底面と平行な面が存在しない場合、底面から頂点までの距離を厚さとする。

#### 【0107】

非平板粒子は比表面積が小さいため、それらの比率が高いと高感度化の達成が困難となり好ましくない。平板粒子の円相当直径が小さくなると、粒子サイズが

小さくなるために高感度化が困難である。また、粒子が厚くなると比表面積が小さくなることから感度／粒状比を高く保つことが困難である。

#### 【0108】

本発明のハロゲン化銀写真乳剤は、全ハロゲン化銀粒子数の50%以上が、円相当直径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上かつ粒子厚みが $0.15\ \mu\text{m}$ 以下の平板粒子によって占められる。本発明のハロゲン化銀写真乳剤は、好ましくは円相当直径が $1.5\ \mu\text{m}$ 以上かつ粒子厚みが $0.15\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは円相当直径が $2.0\ \mu\text{m}$ 以上かつ粒子厚みが $0.15\ \mu\text{m}$ 以下の平板粒子によって全ハロゲン化銀粒子数の50%以上を占められる。また、円相当直径は $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、粒子厚みは $0.02\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

#### 【0109】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、前記の組成と好ましい形状を持つ(111)面を主表面とする平板粒子であって、年輪構造が無く厚さ $0.1\ \mu\text{m}$ 以下である沃臭化銀から成るコア部と、10本以上の転位線をフリンジ部に有するシェル部から成るハロゲン化銀平板粒子（以下、「本発明の平板粒子」とよぶ）によって、全ハロゲン化銀粒子数の50%以上が占められている感光性ハロゲン化銀乳剤である。

#### 【0110】

本発明の平板粒子のコア部の沃化銀含有率は1モル%以上40モル%以下が好ましく、さらに好ましくは1モル%以上20モル%以下、最も好ましくは1モル%以上10モル%以下である。

#### 【0111】

本発明の平板粒子には上記コア部分に年輪構造が観察されないことが特徴である。年輪構造とは平板粒子を通常のDJ（ダブルジェット）方法で沃臭化銀成長させると観察される年輪模様のことで、沃化物イオンの存在により導入された双晶転位であると考えられており、粒子表面に不要な電子トラップを提供していると考えられる。年輪構造は粒子の辺に平行な線として観察される。年輪構造は後述の転位線の観察法と同様の方法で観察することができる。

#### 【0112】

本発明の平板粒子のような粒子厚みの薄い平板粒子は表面積が大きいいため、上記のような双晶転位は大きな非効率となっていた。

#### 【0 1 1 3】

このような年輪構造がない平板粒子は、粒子成長を通常の D J 法で行うのではなく微粒子添加成長法により得ることができる。微粒子添加成長法は例えば特開平 1 0 - 4 3 5 7 0 号公報の記載を参考にすることができる。

#### 【0 1 1 4】

本発明の平板粒子は粒子厚みが  $0.15\ \mu\text{m}$  以下であり 1 0 本以上の転位線を含む。このような粒子の感度を高めるためには、コア部分の厚さが薄い方が好ましいことが本発明者等により見出された。コア部分の厚さが薄い方が、同一の粒子厚みの場合、シェル厚さを厚くできる。転位線はシェル部分に存在することが多いため、シェル部分の厚い方が長い転位線が長くなり易い。薄い粒子では転位線の本数を増やすことが難しいが、転位線を長くすることでこの欠点を補っているものと考えられる。本発明の平板粒子のコア部分の厚さは  $0.1\ \mu\text{m}$  以下であり、好ましくは  $0.09\ \mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは  $0.08\ \mu\text{m}$  以下である。

#### 【0 1 1 5】

平板粒子を主表面に垂直に輪切りにした超薄切片を透過型電子顕微鏡で観察することで、コア部分とシェル部分を識別することができ、コア部分の厚さを測定することができる。超薄切片は、ハロゲン化銀写真乳剤を支持体上に塗布することにより、平板粒子が支持体に対してほぼ平行に配列した試料を作成し、これをダイヤモンドナイフで約  $0.06\ \mu\text{m}$  厚に切削することにより得られる。

#### 【0 1 1 6】

フリンジ部に転位線を導入した平板粒子の超薄切片を透過型電子顕微鏡で観察すると、主表面に平行な直線状のコントラスト（線）が通常 4 本観察される。それらは、粒子表面に近い 2 本の線と、より内側の 2 本の線に分類される。

#### 【0 1 1 7】

より内側にある 2 本の線は、双晶面に由来する。平板粒子の殆どは 2 枚の双晶面を含むため、それらに対応して 2 本の線が観測される。まれに 3 枚の双晶面が存在する場合にはそれに対応して 3 本の線が観測される。そのような場合は超薄

切片には5本の線が観測される。

#### 【0118】

主表面に近い2本の線は、転位導入の際にフリンジ部分にハロゲン化銀をエピタキシャル成長させる工程に由来するものである。エピタキシャル成長させるハロゲン化銀はコア粒子より沃化銀含有率が高く、主としてフリンジ部に沈積する条件下で成長させられる。しかし、そのような条件下でも主表面部分にも僅かながら高沃化銀含有相が形成される。この高沃化銀相が周囲とのハロゲン組成の差によって、直線状の線として観測される。すなわち、この2本線に基づいて、それより粒子内部側をコア部分、粒子表面側をシェル部分と同定することができる。

#### 【0119】

本発明において、平板粒子は転位線を有する。平板粒子の転位線は、例えば J. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967) や T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213, (1972) に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型（ $0.25\mu\text{m}$ の厚さの粒子に対して加速電圧200kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主表面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

#### 【0120】

本発明のハロゲン化銀粒子は、全ハロゲン化銀粒子数の50%以上の平板粒子が10本以上の転位線を有する。20本以上の転位線を有することが好ましく、30本以上の転位線を有することがさらに好ましい。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当りの転位線の数には明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合

においても、おおよそ 10 本、20 本、30 本という程度には数えることが可能であり、明らかに、数本しか存在しない場合とは区別できる。1 粒子当りの転位線の平均数については 100 粒子以上について転位線の数を数えて、数平均として求める。数百に及ぶ転位線が認められる場合もある。

#### 【0 1 2 1】

転位線は、例えば平板粒子の外周近傍に導入することができる。この場合転位線は外周にはほぼ垂直であり、平板粒子の中心から辺（外周）までの距離の  $x\%$  の位置から始まり外周に至るように転位線が発生している。この  $x$  の値は好ましくは 10 以上 100 未満であり、より好ましくは 30 以上 99 未満であり、最も好ましくは 50 以上 98 未満である。この時、この転位線の開始する位置を結んでつくられる形状は粒子形と相似に近いが、完全な相似形ではなく、ゆがむことがある。この型の転位数は粒子の中心領域には見られない。転位線の方法は結晶学的小おおよそ (2 1 1) 方向であるがしばしば蛇行しており、また互いに交わっていることもある。

#### 【0 1 2 2】

また平板粒子の外周上の全域に渡ってほぼ均一に転位線を有していても、外周上の局所的な位置に転位線を有していてもよい。すなわち六角形の平板粒子を例にとると、6 つの頂点の近傍のみに転位線が限定されていてもよいし、そのうちの 1 つの頂点近傍のみに転位線が限定されていてもよい。逆に 6 つの頂点近傍を除く辺のみに転位線が限定されていてもよい。

#### 【0 1 2 3】

また平板粒子の平行な 2 つの主表面の中心を含む領域に渡って転位線が形成されていてもよい。主表面の全域に渡って転位線が形成されている場合には転位線の方法は主表面に垂直な方向から見ると結晶学的小おおよそ (2 1 1) 方向の場合もあるが (1 1 0) 方向またはランダムに形成されている場合もあり、さらに各転位線の長さもランダムであり、主表面上に短い線として観察される場合と、長い線として辺（外周）まで到達して観察される場合がある。転位線は直線のこともあれば蛇行していることも多い。また、多くの場合互いに交わっている。

#### 【0 1 2 4】

転位線の位置は以上のように外周上または主表面上または局所的な位置に限定されていてもよいし、これらが組み合わされて、形成されていてもよい。すなわち、外周上の主表面上に同時に存在していてもよい。

#### 【0125】

平板粒子に転位線を導入するには粒子内部に特定の高沃化銀相を設けることによって達成できる。この場合、高沃化銀相には、不連続に高沃化銀領域を設けてもよい。具体的には粒子内部の高沃化銀相は基盤粒子（コア部）を調製した後、高沃化銀相を設けその外側を高沃化銀相より沃化銀含有率の低い相でカバーすることによって得られる。コア部の平板粒子の沃化銀含有率は高沃化銀相よりも低く、好ましくは0～20モル%、より好ましくは0～15モル%である。

#### 【0126】

粒子内部の高沃化銀相とは沃化銀を含むハロゲン化銀固溶体をいう。この場合のハロゲン化銀としては沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀が好ましいが、沃化銀または沃臭化銀（当該高沃化銀相に含有されるハロゲン化銀に対する沃化銀含有率が10～40モル%）であることがより好ましい。この粒子内部の高沃化銀相（以下、内部高沃化銀相という）を基盤粒子の辺上、角上、面上のいずれかの場所を選択的に存在せしめるためには基盤粒子の生成条件および内部高沃化銀相の生成条件およびその外側をカバーする相の生成条件をコントロールすることが望ましい。

#### 【0127】

基盤粒子の生成条件としては  $pAg$ （銀イオン濃度の逆数の対数）およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量、温度が重要な要因である。基盤粒子の成長時の  $pAg$  を8.5以下、より好ましくは8以下で行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成時に、該内部高沃化銀相を基盤粒子の頂点近傍もしくは面上に選択的に存在せしめることができる。一方基盤粒子の成長時の  $pAg$  を8.5以上より好ましくは9以上で行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成において、内部高沃化銀相を基盤粒子の辺上に存在せしめることができる。

#### 【0128】

これら  $pAg$  のしきい値は温度およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量

によって上下に変化する。ハロゲン化銀溶剤として、例えばチオシアネートを用いた場合にはこの  $pAg$  のしきい値は高い値の方向にずれる。成長時の  $pAg$  として特に重要なものはその基盤粒子の成長最終時の  $pAg$  である。一方、成長時の  $pAg$  が上記の値を満足しない場合においても、基盤粒子の成長後、該  $pAg$  に調整し、熟成することにより、内部高沃化銀相の選択位置をコントロールすることも可能である。この時、ハロゲン化銀溶剤としてアンモニア、アミン化合物、チオ尿素誘導体、チオシアネート塩が有効である。内部高沃化銀相の生成はいわゆるコンバージョン法を用いることができる。この方法には、粒子形成途中に、その時点での粒子あるいは粒子の表面近傍を形成しているハロゲンイオンより、銀イオンをつくる塩の溶解度が小さいハロゲンイオンを添加する方法などがあるが、本発明においては、添加する溶解度の小さいハロゲンイオンがその時点の粒子の表面積に対してある値（ハロゲン組成に関係する）以上の量であることが好ましい。たとえば粒子形成途中においてその時点のハロゲン化銀粒子の表面積に対してある量以上の  $KI$  量を添加することが好ましい。具体的には  $8.2 \times 10^{-5}$  モル/ $m^2$  以上の沃化物塩を添加することが好ましい。

#### 【0129】

より好ましい内部高沃化銀相の生成法は沃化物塩を含むハロゲン化物塩水溶液の添加と同時に銀塩水溶液を添加する方法である。

#### 【0130】

例えば  $KI$  水溶液の添加と同時に硝酸銀水溶液をダブルジェットで添加する。この時  $KI$  水溶液と硝酸銀水溶液の添加開始時間と添加終了時間はお互いにずれて前後していてもよい。 $KI$  水溶液に対する硝酸銀水溶液の添加モル比は 0.1 以上が好ましく、0.5 以上がより好ましい。さらに好ましくは 1 以上である。系中のハロゲンイオンおよび添加沃化物イオンに対して硝酸銀水溶液の総添加モル量が銀過剰領域となってもよい。これらの沃化物イオンを含むハロゲン化物水溶液の添加と銀塩水溶液とのダブルジェットによる添加時の  $pAg$  は、ダブルジェットでの添加時間に伴って減少することが好ましい。添加開始前の  $pAg$  は、6.5 以上 13 以下が好ましい。より好ましくは 7.0 以上 11 以下が好ましい。添加終了時の  $pAg$  は 6.5 以上 10.0 以下が最も好ましい。

## 【0131】

以上の方法を実施する際には、混合系のハロゲン化銀の溶解度が極力低い方が好ましい。したがって高沃化銀相を形成する時の混合系の温度は30℃以上80℃以下が好ましいが、より好ましくは30℃以上70℃以下である。

## 【0132】

さらに好ましくは内部高沃化銀相の形成は微粒子沃化銀または微粒子沃臭化銀または微粒子塩沃化銀または微粒子塩沃臭化銀を添加して行うことができる。特に微粒子沃化銀を添加して行うことが好ましい。これら微粒子は通常0.01  $\mu$ m以上0.1  $\mu$ m以下の粒子サイズであるが、0.01  $\mu$ m以下または0.1  $\mu$ m以上の粒子サイズの微粒子も、用いることができる。これら微粒子ハロゲン化銀の調製方法に関しては特開平1-183417号、同2-44335号、同1-183644号、同1-183645号、同2-43534号および同2-43535号の各公報の記載を参考にすることができる。これら微粒子ハロゲン化銀を添加して熟成することにより内部高沃化銀相を設けることが可能である。熟成して微粒子を溶解する時には、前述したハロゲン化銀溶剤を用いることも可能である。これら添加した微粒子は直ちに全て溶解して消失する必要はなく、最終粒子が完成した時に溶解消失していればよい。

## 【0133】

内部高沃化銀相の位置は粒子の投影される六角形等の中心から測り、粒子全体の銀量に対して5モル%以上100モル%未満の範囲に存在することが好ましく、さらに好ましくは20モル%以上95モル%未満、特に50モル%以上9モル%未満の範囲内であることが好ましい。これら内部高沃化銀相を形成するハロゲン化銀の量は銀量にして粒子全体の銀量の50モル%以下であり、より好ましくは20モル%以下である。これら高沃化銀相に関してはハロゲン化銀乳剤製造の処方値であって、最終粒子のハロゲン組成を種々の分析法にて測定した値ではない。内部高沃化銀相は最終粒子においては、シェル付け過程における再結晶等により消失してしまうことがよくあり、上記の銀量は全てその処方値に関するものである。

## 【0134】



したがって最終粒子においては転位線の観測は上述した方法によって容易に行えるが、転位線の導入のために導入した内部沃化銀相は、境界の沃化銀組成が連続的に変化するため明確な相としては確認することができない場合が多い。粒子各部のハロゲン組成についてはX線回析、EPMA（XMAという名称もある）法（電子線でハロゲン化銀粒子を走査してハロゲン化銀組成を検出する方法）、ESCA（XPSという名称もある）法（X線を照射し粒子表面から出て来る光電子を分光する方法）などを組み合わせることにより確認することができる。

#### 【0135】

内部高沃化銀相をカバーする外側の相の沃化銀含有率は高沃化銀相の沃化銀含有率よりも低く、好ましくは当該カバーする外側の相に含有されるハロゲン化銀量に対して0～30モル%、より好ましくは0～20モル%、最も好ましくは0～10モル%である。

#### 【0136】

内部高沃化銀相をカバーする外側の相を形成する時の温度、pAgは任意であるが、好ましい温度は30℃以上、80℃以下である。最も好ましくは35℃以上70℃以下である。好ましいpAgは6.5以上11.5以下である。前述したハロゲン化銀溶剤を用いると好ましい場合もあり、最も好ましいハロゲン化銀溶剤はチオシアネート塩である。

#### 【0137】

さらに、平板粒子に転位線を導入する別の方法には、特開平6-11782号公報に記載されているように沃化物イオン放出剤を用いる方法もあり、好ましく用いられる。

#### 【0138】

この転位線を導入する方法と、前述した転位線を導入する方法を適宜、組み合わせて用いて転位線を導入することも可能である。

#### 【0139】

ハロゲン化銀粒子を化学増感する際に、粒子間にサイズ等の不均一があると各粒子を最適に増感することが困難であるため、写真感度の低下を生じる。この点から、本発明のハロゲン化銀平板粒子の円相当直径と厚さは単分散であることが

好ましい。本発明のハロゲン化銀粒子は全粒子の円相当直径の変動係数が好ましくは40%以下、さらに好ましくは30%以下、さらに好ましくは20%以下であり、全粒子の厚さの変動係数が好ましくは20%以下である。ここで円相当直径の変動係数とは円相当直径の標準偏差を平均円相当直径で割って100倍した値である。厚さの変動係数とは厚さの標準偏差を平均厚さで割って100倍した値である。

#### 【0140】

平板粒子の双晶面間隔は0.014  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、0.012  $\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。また、フリンジ転位型粒子を形成する際には平板粒子の側面部分の均一性が粒子間のフリンジ転位の均一性に影響するため重要である。この点から、双晶面間隔は平板粒子の双晶面間隔の変動係数は40%以下であることが好ましく、30%以下であることがさらに好ましい。ここで、フリンジ転位型粒子とは、平板粒子を主表面側から見たときに、そのフリンジ(縁)部分に転位線を有する粒子である。

#### 【0141】

(111)面を主表面とする平板粒子は通常、六角形または三角形またはその中間の切頭三角形の形状をしており、3回対称性を有する。それら6つの辺のうち、長い3つの辺と短い3つの辺の長さの比を長辺/短辺比とする。ここで、切頭三角形とは、三角形の各頂点を切断した形状である。フリンジ転位型粒子を形成する際に三角形に近い形状の粒子では六角形に近い形状の粒子と比較してフリンジ部の転位線の密度が低くなることが観察された。平板粒子の長辺/短辺比を1に近づけることが好ましい。平板粒子の長辺/短辺比の平均値は1.6以下であることが好ましく、1.3以下であることがさらに好ましい。

#### 【0142】

本発明で用いる平板粒子は、核形成・オストワルド熟成・成長工程により形成される。これらいずれの工程も粒子サイズ分布の広がりを抑える上で重要であるが、左記の工程で生じたサイズ分布の広がりや後の工程で狭めることは困難であるため、最初の核形成過程においてサイズ分布に広がりや生じないように注意しなければならない。核形成過程において重要な点は、銀イオンと臭化物イオンを

ダブルジェット法により反応液中に添加し、沈殿を生じさせる核形成時間と、反応溶液の温度との関係である。斎藤による特開昭63-92942号公報には、単分散性を良くするために核形成時の反応溶液の温度は20～45℃の領域が好ましいと記載されている。また、ゾラ等による特開平2-222940号公報には、核形成時の好ましい温度は、60℃以下であると述べられている。

#### 【0143】

粒子厚みが薄く、かつ単分散な平板粒子を得る目的で、粒子形成中にゼラチンを追添加する場合がある。この時、使用するゼラチンは、特開平10-148897号公報及び特開平11-143002号公報に記載されている化学修飾ゼラチン（ゼラチン中の-NH<sub>2</sub>基を化学修飾した際に、新たに-COOH基が少なくとも2個導入されたゼラチン）を用いるのが好ましい。この化学修飾ゼラチンは、ゼラチン中のアミノ基を化学修飾した際に新たにカルボキシル基を少なくとも二個以上導入されたことを特徴とするゼラチンであるが、トリメリット化ゼラチンを用いるのが好ましい、またコハク化ゼラチンを用いるのも好ましい。本ゼラチンは、成長工程前に添加することが好ましいが、さらに好ましくは核形成直後に添加するのがよい。添加量は、粒子形成中の全分散媒の質量に対して60%以上、好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上がよい。

#### 【0144】

本発明に使用する平板粒子の組成に特に制限はないが、沃臭化銀または塩沃臭化銀平板粒子が好ましい。

#### 【0145】

塩化銀含有率は、好ましくは塩化銀含有率8モル%以下、より好ましくは3モル%以下もしくは、0モル%である。沃化銀含有率については、平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数が30%以下であることが好ましいので、沃化銀含有率は20モル%以下が好ましい。沃化銀含有率を低下させることにより平板粒子の円相当直径の変動係数を小さくすることが容易になる。

#### 【0146】

特に乳剤中の平板粒子サイズの変動係数は20%以下が好ましく、沃化銀含有率は10モル%以下が好ましい。

## 【0147】

平板粒子は沃化銀分布について粒子内で構造を有していることが好ましい。この場合、沃化銀分布の構造は2重構造、3重構造、4重構造さらにはそれ以上の構造があり得る。

## 【0148】

本発明で用いるハロゲン化銀粒子の粒子間沃化銀含有率分布の変動係数は20%以下であることが好ましい。より好ましくは15%以下であり、特に好ましくは10%以下である。ハロゲン化銀粒子の粒子間沃化銀含有率分布の変動係数が20%より大きい場合は、それを用いた感光材料の写真性能は、硬調ではなく、また、圧力を加えたときの感度の減少も大きくなってしまい好ましくない。

## 【0149】

本発明で用いる粒子間沃化銀含有率分布の狭いハロゲン化銀粒子の製造方法それ自体は、公知のいずれの方法、例えば特開平1-183417号公報等にも示されているような微粒子を添加する方法、特開平2-68538号公報にも示されているような沃化物イオン放出剤を用いる方法等を単独、もしくは組み合わせて用いることができる。

## 【0150】

個々の粒子の沃化銀含有率はX線マイクロアナライザーを用いて、一個一個の粒子の組成を分析することで測定できる。粒子間沃化銀含有率分布の変動係数は少なくとも100個、より好ましくは200個、特に好ましくは300個以上の乳剤粒子の沃化銀含有率を測定した際の沃化銀含有率の標準偏差と平均沃化銀含有率を用いて関係式

$$(\text{標準偏差} / \text{平均沃化銀含有率}) \times 100 = \text{変動係数}$$

で定義される値である。個々の粒子の沃化銀含有率測定は例えば欧州特許第147,868号明細書に記載されている。個々の粒子の沃化銀含有率 $Y_i$ （モル%）と各粒子の球相当直径 $X_i$ （ミクロン）の間には、相関がある場合と無い場合があるが、相関が無いことが望ましい。本発明の粒子のハロゲン化銀組成に関する構造については、例えば、X線回折、EPMA（XMAという名称もある）法（電子線でハロゲン化銀粒子を走査して、ハロゲン化銀組成を検出する方法）、

ESCA (XPS という名称もある) 法 (X線を照射して粒子表面から出てくる光電子を分光する方法) を組み合わせることにより確認することができる。本発明において沃化銀含有率を測定する際、粒子表面とは、表面より 5 nm 程度の深さの領域を言い、粒子内部とは上記の表面以外の領域を言う。このような粒子表面のハロゲン組成は、通常 ESCA 法により測定することができる。

#### 【0151】

本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することもできる。

#### 【0152】

還元増感としては、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれる  $pAg$  1 ~ 7 の低  $pAg$  の雰囲気で成長または、熟成させる方法、高  $pH$  熟成と呼ばれる  $pH$  8 ~ 11 の高  $pH$  の雰囲気で成長または熟成させる方法のいずれを選ぶことができる。また 2 つ以上の方法を併用することもできる。

#### 【0153】

還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

#### 【0154】

還元増感剤として例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また 2 種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-7}$  ~  $10^{-3}$  モルの範囲が適当である。

#### 【0155】

還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方が好ましい。ま

た水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶液にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

#### 【0156】

本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用してこれを銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のように水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のように水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその添加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 $\text{KMnO}_4$ ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）、およびチオスルホン酸塩などがある。

#### 【0157】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

#### 【0158】

本発明において、好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩のような無機酸化剤及びキノン類のような有機酸化剤である。

**【0159】**

前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いた後還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法を用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも適用できる。

**【0160】**

本発明のハロゲン化銀乳剤の粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、に金属錯体を添加し含有させてもよい。また、数回にわたって分割して添加し含有させてもよい。しかしながら、ハロゲン化銀粒子中に含有される金属錯体の全含有量の50%以上が用いるハロゲン化銀粒子の最表面から銀量で1/2以内の層に含有されることが好ましい。ここで述べた金属錯体を含む層の更に外側に金属錯体を含まない層を設けてもよい。

**【0161】**

これらの金属錯体は水または適当な溶媒で溶解して、ハロゲン化銀粒子の形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化合物水溶液中、銀塩水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加して粒子形成を行うことにより含有させるのが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を含有させたハロゲン化銀微粒子を添加溶解させ、別のハロゲン化銀粒子上に沈積させることによって、これらの金属錯体を含有させることも好ましく行われる。

**【0162】**

これらの金属錯体を添加するときの反応溶液中の水素イオン濃度は $\text{pH}=1$ 以上10以下が好ましく、さらに好ましくは $\text{pH}$ が3以上7以下である。

**【0163】**

本発明のハロゲン化銀乳剤はセレン増感することが好ましい。

**【0164】**

本発明で用いられるセレン増感剤としては、従来公知の特許に開示されているセレン化合物を用いることができる。通常、不安定型セレン化合物および／または非不安定型セレン化合物は、これを添加して高温、好ましくは $40^{\circ}\text{C}$ 以上で乳剤を一定時間攪拌することにより用いられる。不安定型セレン化合物としては、

特公昭44-15748号、特公昭43-13489号、特開平4-25832号、特開平4-109240号などの公報に記載の化合物を用いることが好ましい。非不安定型セレン増感剤とは求核剤なしで、非不安定型セレン増感剤のみの添加を行った際に生成するセレン化銀量が、添加した非不安定型セレン増感剤の30%以下であるものをいい、特公昭46-4553号、特公昭52-34492号、特公昭52-34491号公報等に記載の化合物が挙げられる。非不安定型セレン増感剤を用いる場合には、求核剤を併用することが望ましい、求核剤としては特開平9-15776号公報等に記載の化合物が挙げられる。

#### 【0165】

セレン増感は、ハロゲン化銀溶剤の存在下で行うことにより、より効果的に達成される。

#### 【0166】

本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、例えば米国特許第3,271,157号、同第3,531,289号、同第3,574,628号、特開昭54-1019号、同54-158917号公報に記載された(a)有機チオエーテル類、例えば特開昭53-82408号、同55-77737号、同55-2982号公報に記載された(b)チオ尿素誘導体、特開昭53-144319号公報に記載された(c)酸素または硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭54-100717号公報に記載された(d)イミダゾール類、(e)亜硫酸塩、(f)チオシアネートが挙げられる。

#### 【0167】

特に好ましいハロゲン化銀溶剤としては、チオシアネートおよびテトラメチルチオ尿素がある。また、用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばの場合、好ましい量はハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4}$ モル以上であり、且つ $1 \times 10^{-2}$ モル以下である。

#### 【0168】

上記の金増感の金増感剤としては、金の酸化数が+1価でも+3価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。代表的な例とし



では、例えば塩化金酸塩、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールド、硫化金、金セレナイドが挙げられる。金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-7}$  モル以上であり、且つ、 $5 \times 10^{-5}$  モル以下が好ましい。

#### 【0169】

本発明の乳剤は、化学増感において硫黄増感を併用することが望ましい。

#### 【0170】

硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、高温、好ましくは  $40^{\circ}\text{C}$  以上で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。

#### 【0171】

上記の硫黄増感には、硫黄増感剤として公知のものをを用いることができる。例えばチオ硫酸塩、アリルチオカルバミドチオ尿素、アリルイソチアシアネート、シスチン、p-トルエンチオスルホン酸塩、ローダニンなどが挙げられる。その他、例えば米国特許第 1,574,944 号、同第 2,410,689 号、同第 2,278,947 号、同第 2,728,668 号、同第 3,501,313 号、同第 3,656,955 号、独国特許第 1,422,869 号、特公昭 56-24937 号、特開昭 55-45016 号の各公報および明細書に記載されている硫黄増感剤も用いることができる。硫黄増感剤の添加量は、乳剤の感度を効果的に増大させるのに十分な量でよい。この量は、pH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で相当の範囲にわたって変化するが、ハロゲン化銀 1 モル当り  $1 \times 10^{-7}$  モル以上、 $5 \times 10^{-5}$  モル以下が好ましい。

#### 【0172】

本発明の写真乳剤は、好ましくはメチン色素類その他によって分光増感されることにより本発明の効果を発揮する。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が含まれる。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複号メロシ

アニン色素に属する色素である。これらの色素類は、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれを含むものであってもよい。その様な核として、例えばピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核を挙げることができる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

#### 【0173】

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2,4-ジオン核、チアゾリジン-2,4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核のような5～6員異節環核を有することができる。

#### 【0174】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,0523号、同3,527,641号、同3,617,293号、同3,628,964号、同3,666,480号、同3,672,898号、同3,679,4283号、同3,703,377号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号、同4,026,707号、英国特許第1,344,281号、同1,507,803号の各明細書、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号の各公報に記載されている。

#### 【0175】

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

## 【0176】

増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3,628,969号、および同第4,225,666号の各明細書に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に行うことも、特開昭58-113928号公報に記載されているように化学増感に先立って行うこともでき、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することもできる。更にまた米国特許第4,225,666号明細書に教示されているようにこれらの増感色素を分けて添加すること、即ちこれらの増感色素の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4,183,756号明細書に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

## 【0177】

増感色素は、ハロゲン化銀1モル当り、 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができる。ハロゲン化銀乳剤に含有される平均粒子サイズが球相当直径0.2～1.2  $\mu\text{m}$ の場合は、ハロゲン化銀1モル当たり約 $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルがより有効である。

## 【0178】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、化学増感時に予め調製した沃臭化銀粒子を添加し、溶解させることで経時中のカブリを改善することができる。添加時期は化学増感時ならいつでもよいが、最初に沃臭化銀乳剤を添加して溶解させた後、続いて増感色素及び化学増感剤の順に添加するのが好ましい。使用する沃臭化銀粒子の沃化銀含有率は、基盤粒子の表面沃化銀含有率より低濃度の沃化銀含有率の沃臭化銀粒子であり、好ましくは純臭化銀乳剤である。この沃臭化銀粒子のサイズは、完全に溶解させられるならばサイズに制限はないが、好ましくは球相当直径0.1  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは0.05  $\mu\text{m}$ 以下である。沃臭化銀粒子の添加量は、用いる基盤粒子により変化するが、基本的には銀1モルに対して、0.005～5モル%が好ましく、より好ましくは0.1～1モル%である。

## 【0179】

色再現性を改良するために、米国特許第4,663,271号、同4,705,744号、同4,707,436号の各明細書、特開昭62-160448号、同63-89850号の各公報に記載の、BL, GL, RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層（CL）を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

## 【0180】

本発明は、白黒印画紙、白黒ネガフィルム、レントゲンフィルム、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーのような種々のカラー感光材料に適用することができる。また、特公平2-32615号、実公平3-39784号公報に記載されているレンズ付きフィルムユニット用に好適である。

## 【0181】

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のR D No.17643の28頁、同No.18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No.307105の879頁に記載されている。

## 【0182】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150～500%が好ましい。

## 【0183】

本発明の感光材料は、前述のR D.No.17643の28～29頁、同No.18716の651左欄～右欄、および同No.307105の880～881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

## 【0184】

次に、本発明に使用されるカラーネガフィルム用の処理液について説明する。

本発明に使用される発色現像液には、特開平4-121739号公報の第9頁右上欄1行～第11頁左下欄4行に記載の化合物を使用することができる。特に迅速な処理を行う場合の発色現像主薬としては、2-メチル-4-[N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アミノ]アニリン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アミノ]アニリンが好ましい。

#### 【0185】

これらの発色現像主薬は発色現像液1リットル（以下、「L」とも表記する。）あたり0.01～0.08モルの範囲で使用する事が好ましく、特に0.015～0.06モル、更には0.02～0.05モルの範囲で使用する事が好ましい。また発色現像液の補充液には、この濃度の1.1～3倍の発色現像主薬を含有させておくことが好ましく、特に1.3～2.5倍を含有させておくことが好ましい。

#### 【0186】

発色現像液の保恒剤としては、ヒドロキシルアミンが広範に使用できるが、より高い保恒性が必要な場合は、アルキル基やヒドロキシアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシアルキル基などの置換基を有するヒドロキシルアミン誘導体が好ましく、具体的にはN,N-ジ(スルホエチル)ヒドロキシルアミン、モノメチルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、モノエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、N,N-ジ(カルボキシエチル)ヒドロキシルアミンが好ましい。上記の中でも、特にN,N-ジ(スルホエチル)ヒドロキシルアミンが好ましい。これらはヒドロキシルアミンと併用してもよいが、好ましくはヒドロキシルアミンの代わりに、1種または2種以上使用することが好ましい。

#### 【0187】

保恒剤は1Lあたり0.02～0.2モルの範囲で使用する事が好ましく、特に0.03～0.15モル、更には0.04～0.1モルの範囲で使用する事が好ましい。また補充液においては、発色現像主薬の場合と同様に、母液（処理タンク液）の1.1～3倍の濃度で保恒剤を含有させておくことが好ましい。

## 【0 1 8 8】

発色現像液には、発色現像主薬の酸化物のタール化防止剤として亜硫酸塩が使用される。亜硫酸塩は 1 L あたり 0.01～0.05 モルの範囲で使用するのが好ましく、特に 0.02～0.04 モルの範囲が好ましい。補充液においては、これらの 1.1～3 倍の濃度で使用する事が好ましい。

## 【0 1 8 9】

また、発色現像液の pH は 9.8～11.0 の範囲が好ましいが、特に 10.0～10.5 が好ましく、また補充液においては、これらの値から 0.1～1.0 の範囲で高い値に設定しておくことが好ましい。このような pH を安定して維持するには、炭酸塩、リン酸塩、スルホサリチル酸塩、ホウ酸塩などの公知の緩衝剤が使用される。

## 【0 1 9 0】

発色現像液の補充量は、感光材料 1 m<sup>2</sup> あたり 80～1300 mL が好ましいが、環境汚濁負荷の低減の観点から、より少ない方が好ましく、具体的には 80～600 mL、更には 80～400 mL が好ましい。

## 【0 1 9 1】

発色現像液中の臭化物イオン濃度は、通常、1 L あたり 0.01～0.06 モルであるが、感度を保持しつつカブリを抑制してディスクリミネーションを向上させ、かつ、粒状性を良化させる目的からは、1 L あたり 0.015～0.03 モルに設定することが好ましい。臭化物イオン濃度をこのような範囲に設定する場合に、補充液には下記の式で算出した臭化物イオンを含有させればよい。ただし、下記の式の C が負になる時は、補充液には臭化物イオンを含有させないことが好ましい。

## 【0 1 9 2】

$$C = A - W / V$$

C：発色現像補充液中の臭化物イオン濃度（モル/L）

A：目標とする発色現像液中の臭化物イオン濃度（モル/L）

W：1 m<sup>2</sup> の感光材料を発色現像した場合に、感光材料から発色現像液に溶出する臭化物イオンの量（モル）

V：1 m<sup>2</sup> の感光材料に対する発色現像補充液の補充量（L）。

## 【0 1 9 3】

また、補充量を低減した場合や、高い臭化物イオン濃度に設定した場合、感度を高める方法として、1-フェニル-3-ピラゾリドンや1-フェニル-2-メチル-2-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンに代表されるピラゾリドン類や3,6-ジチア-1,8-オクタジオールに代表されるチオエーテル化合物などの現像促進剤を使用することも好ましい。

#### 【0194】

次に本発明に使用されるカラー反転フィルム用の処理液について説明する。

カラー反転フィルム用の処理については、アズテック有限会社発行の公知技術第6号(1991年4月1日)第1頁5行～第10頁5行、及び第15頁8行～第24頁2行に詳細に記載されており、その内容はいずれも好ましく適用することができる。

#### 【0195】

本発明に使用できる写真用添加剤はリサーチ ディスクロージャー (RD) に記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

添加剤の種類	RD17643号	RD18716号	RD307105号
1. 化学増感剤	23頁	648 頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648 頁右欄	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648 頁右欄 ～649 頁右欄	866 ～868 頁
4. 増白剤	24頁	647 頁右欄	868頁
5. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25 ～26頁	649 頁右欄 ～650 頁左欄	873頁
6. バインダー	26頁	651 頁左欄	873 ～874 頁
7. 可塑剤、 潤滑剤	27頁	650 頁右欄	876頁
8. 塗布助剤、 表面活性剤	26 ～27頁	650 頁右欄	875 ～876 頁

防止劑

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カップラー、D I Rカップラー等の機能性カップラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許出願公開第0565096A1号（1993年10月13日公開）明細書及びこれに引用された特許にも記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載個所を列記する。

【 0 1 9 6 】

1. 層構成：6 1 頁 2 3－3 5 行、6 1 頁 4 1 行－6 2 頁 1 4 行
2. 中間層：6 1 頁 3 6－4 0 行、
3. 重層効果付与層：6 2 頁 1 5－1 8 行、
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成：6 2 頁 2 1－2 5 行、
5. ハロゲン化銀粒子晶癖：6 2 頁 2 6－3 0 行、
6. ハロゲン化銀粒子サイズ：6 2 頁 3 1－3 4 行、
7. 乳剤製造法：6 2 頁 3 5－4 0 行、
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布：6 2 頁 4 1－4 2 行、
9. 平板粒子：6 2 頁 4 3－4 6 行、
10. 粒子の内部構造：6 2 頁 4 7 行－5 3 行、
11. 乳剤の潜像形成タイプ：6 2 頁 5 4 行－6 3 頁 5 行、
12. 乳剤の物理熟成・化学熟成：6 3 頁 6－9 行、
13. 乳剤の混合使用：6 3 頁 1 0－1 3 行、
14. かぶらせ乳剤：6 3 頁 1 4－3 1 行、
15. 非感光性乳剤：6 3 頁 3 2－4 3 行、
16. 塗布銀量：6 3 頁 4 9－5 0 行、
17. ホルムアルデヒドスカベンジャー：6 4 頁 5 4－5 7 行、
18. メルカプト系かぶり防止剤：6 5 頁 1－2 行、
19. かぶらせ剤等放出剤：6 5 頁 3－7 行、
20. 色素：6 5 頁 7－1 0 行、



21. カラーカプラー全般：65頁11-13行、
22. イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：65頁14-25行、
23. ポリマーカプラー：65頁26-28行、
24. 拡散性色素形成カプラー：65頁29-31行、
25. カラードカプラー：65頁32-38行、
26. 機能性カプラー全般：65頁39-44行、
27. 漂白促進剤放出カプラー：65頁45-48行、
28. 現像促進剤放出カプラー：65頁49-53行、
29. その他のDIRカプラー：65頁54行-66頁4行、
30. カプラー分散方法：66頁5-28行、
31. 防腐剤・防かび剤：66頁29-33行、
32. 感材の種類：66頁34-36行、
33. 感光層膜厚と膨潤速度：66頁40行-67頁1行、
34. バック層：67頁3-8行、
35. 現像処理全般：67頁9-11行、
36. 現像液と現像薬：67頁12-30行、
37. 現像液添加剤：67頁31-44行、
38. 反転処理：67頁45-56行、
39. 処理液開口率：67頁57行-68頁12行、
40. 現像時間：68頁13-15行、
41. 漂白定着、漂白、定着：68頁16行-69頁31行、
42. 自動現像機：69頁32-40行、
43. 水洗、リンス、安定化：69頁41行-70頁18行、
44. 処理液補充、再使用：70頁19-23行、
45. 現像薬内蔵感材：70頁24-33行、
46. 現像処理温度：70頁34-38行、
47. レンズ付フィルムへの利用：70頁39-41行。

**【0197】**

また、本発明のハロゲン化銀写真感光材料に使用することができる漂白液、磁

気記録層、ポリエステル支持体、帯電防止剤等の技術、及び本発明のアドバンス  
ト・フォト・システム等への利用については、米国特許出願公開第2002/0  
042030A1号（2002年4月11日公開）明細書及びこれに引用された  
特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載個所を列記する。

**【0198】**

1. 漂白液：15頁[0206]、
2. 磁気記録層および磁性体粒子：16頁[0207]－[0213]、
3. ポリエステル支持体：16頁[0214]－17頁[0218]、
4. 帯電防止剤：17頁[0219]－[0221]、
5. 滑り剤：17頁[0222]、
6. マット剤：17頁[0224]、
7. フィルムカートリッジ：17頁[0225]－18頁[0227]、
8. アドバンスト・フォト・システムへの利用：18頁[0228]、[02  
38]－[0240]、
9. レンズ付きフィルムへの利用：18頁[0229]、
10. ミニラボシステムでの処理：18頁[0230]－[0237]。

**【0199】****【実施例】**

以下に、実施例をもって本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれら  
の実施例に限定されるものではない。

**【0200】****（実施例1）**

支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作製した。

**【0201】****1) 第1層及び下塗り層**

厚さ90 $\mu$ mのポリエチレンナフタレート支持体について、その各々の両面に  
、処理雰囲気圧力2.66 $\times 10$ Pa、雰囲気気体中のH<sub>2</sub>O分圧75%、放電  
周波数30kHz、出力2500W、処理強度0.5kV $\cdot$ A $\cdot$ 分/m<sup>2</sup>でグロ

一放電処理を施した。この支持体上に、第1層として下記組成の塗布液を特公昭58-4589号公報に記載のバー塗布法を用いて、5 mL/m<sup>2</sup>の塗布量で塗布した。

### 【0202】

導電性微粒子分散液 (SnO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子濃度 50 質量部

10%の水分散液、1次粒子径0.005 μmの

2次凝集体でその平均粒径が0.05 μm)

ゼラチン 0.5 質量部

水 49 質量部

ポリグリセロールポリグリシジルエーテル 0.16 質量部

ポリ(重合度20)オキシエチレン 0.1 質量部

ソルビタンモノラウレート。

### 【0203】

さらに、第1層を塗設後、直径20 cmのステンレス巻芯に巻付けて、110℃(PEN支持体のT<sub>g</sub>:119℃)で48時間加熱処理し熱履歴させてアニール処理をした後、支持体をはさみ第1層側と反対側に乳剤用の下塗り層として下記組成の塗布液をバー塗布法を用いて、10 mL/m<sup>2</sup>の塗布量で塗布した。

### 【0204】

ゼラチン 1.01 質量部

サリチル酸 0.30 質量部

レゾルシン 0.40 質量部

ポリ(重合度10)オキシエチレンノニルフェニルエーテル

0.11 質量部

水 3.53 質量部

メタノール 84.57 質量部

n-プロパノール 10.08 質量部。

### 【0205】

さらに、後述する第2、第3層を第1層の上に順に塗設し、最後に、後述する組成のカラーネガ感光材料を反対側に重層塗布することによりハロゲン化銀乳剤

層付き透明磁気記録媒体を作製した。

### 【0206】

#### 2) 第2層 (透明磁気記録層)

##### (i) 磁性体の分散

Co被着 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性体 (平均長軸長: 0.25  $\mu$ m、S<sub>BET</sub>: 39 m<sup>2</sup>/g、H<sub>c</sub>: 6.56  $\times 10^4$  A/m、 $\sigma_s$ : 77.1 Am<sup>2</sup>/kg、 $\sigma_r$ : 37.4 Am<sup>2</sup>/kg) 1100質量部、水220質量部及びシランカップリング剤〔3-(ポリ(重合度10)オキシエチニル)オキシプロピル トリメトキシシラン〕165質量部を添加して、オープンニーダーで3時間よく混練した。この粗分散した粘性のある液を70℃で1昼夜乾燥し水を除去した後、110℃で1時間加熱処理し、表面処理をした磁気粒子を作製した。

### 【0207】

さらに以下の処方で、再びオープンニーダーにて4時間混練した。

### 【0208】

上記表面処理済み磁気粒子	855	g
ジアセチルセルロース	25.3	g
メチルエチルケトン	136.3	g
シクロヘキサノン	136.3	g

さらに、以下の処方で、サンドミル (1/4 Gのサンドミル) にて2000 rpm、4時間微細分散した。メディアは1mm $\Phi$ のガラスビーズを用いた。

### 【0209】

上記混練液	45	g
ジアセチルセルロース	23.7	g
メチルエチルケトン	127.7	g
シクロヘキサノン	127.7	g

さらに、以下の処方で、磁性体含有中間液を作製した。

### 【0210】

#### (ii) 磁性体含有中間液の作製

上記磁性体微細分散液	674	g
------------	-----	---

ジアセチルセルロース溶液 24280 g  
(固形分 4.34%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

シクロヘキサノン 46 g

これらを混合した後、ディスパーにて攪拌し、「磁性体含有中間液」を作製した。

#### 【0211】

以下の処方では本発明の $\alpha$ -アルミナ研磨材分散液を作製した。

#### 【0212】

(a) スミコランダム AA-1.5 (平均 1 次粒子径 1.5  $\mu\text{m}$ , 比表面積 1.3  $\text{m}^2/\text{g}$ )

粒子分散液の作製

スミコランダム AA-1.5 152 g

シランカップリング剤 KBM903 (信越シリコン社製) 0.48 g

ジアセチルセルロース溶液 227.52 g

(固形分 4.5%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

上記処方にて、セラミックコートしたサンドミル (1/4 G のサンドミル) を用いて 800 rpm、4 時間微細分散した。メディアは 1 mm  $\Phi$  のジルコニアビーズを用いた。

#### 【0213】

(b) コロイダルシリカ粒子分散液 (微小粒子)

日産化学 (株) 製の「MEK-ST」を使用した。

#### 【0214】

これは、メチルエチルケトン分散媒とした、平均 1 次粒子径 0.015  $\mu\text{m}$  のコロイダルシリカの分散液であり、固形分は 30% である。

#### 【0215】

(iii) 第 2 層塗布液の作製

上記磁性体含有中間液 19053 g

ジアセチルセルロース溶液 264 g

(固形分 4.5%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

コロイダルシリカ分散液「MEK - S T」 [分散液 b] 1 2 8 g  
(固形分 3 0 %)

AA - 1 . 5 分散液 [分散液 a] 1 2 g

ミリオネート MR - 4 0 0 (日本ポリウレタン(株)製) 希釈液 2 0 3 g  
(固形分 2 0 %、希釈溶剤:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン = 1 / 1)

メチルエチルケトン 1 7 0 g

シクロヘキサノン 1 7 0 g

上記を混合・攪拌した塗布液をワイヤーバーにて、塗布量 2 9 . 3 m L / m<sup>2</sup> になるように塗布した。乾燥は 1 1 0 °C で行った。乾燥後の磁性層としての厚みは 1 . 0 μ m だった。

### 【 0 2 1 6 】

3) 第 3 層 (高級脂肪酸エステル滑り剤含有層)

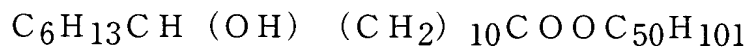
(i) 滑り剤の分散原液の作製

下記のア液を 1 0 0 °C 加温溶解し、イ液に添加後、高圧ホモジナイザーで分散し、滑り剤の分散原液を作製した。

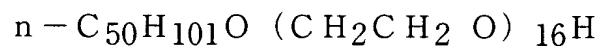
### 【 0 2 1 7 】

ア液

下記化合物 3 9 9 質量部



下記化合物 1 7 1 質量部



シクロヘキサノン 8 3 0 質量部。

### 【 0 2 1 8 】

イ液

シクロヘキサノン 8 6 0 0 質量部。

### 【 0 2 1 9 】

(ii) 球状無機粒子分散液の作製

以下の処方にて、球状無機粒子分散液 [c 1] を作製した。

### 【 0 2 2 0 】

イソプロピルアルコール

93.54 質量部

シランカップリング剤 KBM903 (信越シリコン社製)

化合物 1-1:  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ 

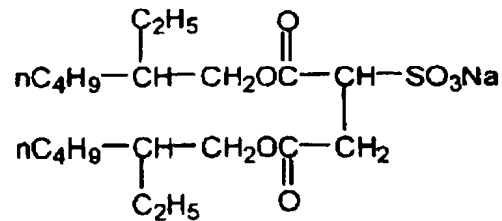
5.53 質量部

化合物 1

2.93 質量部

【化 3 4】

化合物 1



シーホスタ KEP50

88.00 質量部

(非晶質球状シリカ、平均粒子径  $0.5 \mu\text{m}$ 、日本触媒 (株) 製)。

【0221】

上記処方にて 10 分間攪拌後、更に以下を追添する。

【0222】

ジアセトンアルコール

252.93 質量部

上記液を氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「SONIFIER450 (BRANSON (株) 製)」を用いて 3 時間分散し、球状無機粒子分散液 c1 を完成させた。

【0223】

(iii) 球状有機高分子粒子分散液の作製

以下の処方にて、球状有機高分子粒子分散液 [c2] を作製した。

【0224】

XC99-A8808 (東芝シリコン (株) 製、球状架橋ポリシロキサン粒子、平均粒径  $0.9 \mu\text{m}$ )

60 質量部

メチルエチルケトン

120 質量部

シクロヘキサノン

120 質量部

(固形分 20%、溶媒：メチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝1／1)

氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「SONIFIER 450 (BRANSON (株) 製)」を用いて 2 時間分散し球状有機高分子粒子分散液 c 2 を完成させた。

#### 【0225】

(iv) 第 3 層塗布液の作製

前述、滑り剤分散原液 542 g に下記を加え第 3 層塗布液とした。

#### 【0226】

ジアセトンアルコール	5950	g
シクロヘキサノン	176	g
酢酸エチル	1700	g
上記シーホスタ KEP 50 分散液 [c 1]	53.1	g
上記球状有機高分子粒子分散液 [c 2]	300	g
FC 431	2.65	g

(3M (株) 製、固形分 50%、溶剤：酢酸エチル)

BYK 310 5.3 g

(BYK ケミジャパン (株) 製、固形分含量 25%)。

#### 【0227】

上記第 3 層塗布液を第 2 層の上に  $10.35 \text{ mL/m}^2$  の塗布量で塗布し、 $110^\circ\text{C}$  で乾燥後、更に  $97^\circ\text{C}$  で 3 分間後乾燥した。

#### 【0228】

4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガフィルムを作成した。

#### 【0229】

(感光層の組成)

各成分に対応する数字は、 $\text{g/m}^2$  単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

#### 【0230】

(試料 101)



## 第 1 層 (第 1 ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0. 0 7 4
平均球相当直径 0. 0 7 $\mu$ m の沃臭化銀乳剤粒子	銀	0. 0 1 0
ゼラチン		0. 7 4 0
E x M - 1		0. 0 6 8
E x C - 1		0. 0 0 2
E x C - 3		0. 0 0 2
C p d - 2		0. 0 0 1
F - 8		0. 0 0 1
H B S - 1		0. 0 9 9
H B S - 2		0. 0 1 3。

## 【 0 2 3 1 】

## 第 2 層 (第 2 ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0. 0 9 4
ゼラチン		0. 6 6 7
E x F - 1		0. 0 0 2
F - 8		0. 0 0 1
固体分散染料 E x F - 7		0. 1 0 0
H B S - 1		0. 0 6 6
E x Y - 1		0. 0 3 9。

## 【 0 2 3 2 】

## 第 3 層 (中間層)

E x C - 2		0. 0 5 0
C p d - 1		0. 0 8 9
ポリエチルアクリレートラテックス		0. 2 0 0
H B S - 1		0. 0 5 4
ゼラチン		0. 4 5 8。

## 【 0 2 3 3 】

## 第 4 層 (低感度赤感乳剤層)

Em - C	銀	0. 3 2 0
Em - D	銀	0. 4 1 4
Ex C - 1		0. 3 5 4
Ex C - 2		0. 0 1 4
Ex C - 3		0. 0 9 3
Ex C - 4		0. 1 9 3
Ex C - 5		0. 0 3 4
Ex C - 6		0. 0 1 5
Ex C - 8		0. 0 5 3
Ex C - 9		0. 0 2 0
Cp d - 2		0. 0 2 5
Cp d - 4		0. 0 2 5
Cp d - 7		0. 0 1 5
UV - 2		0. 0 2 2
UV - 3		0. 0 4 2
UV - 4		0. 0 0 9
UV - 5		0. 0 7 5
HBS - 1		0. 2 7 4
HBS - 5		0. 0 3 8
ゼラチン		2. 7 5 7。

## 【 0 2 3 4 】

## 第 5 層（中感度赤感乳剤層）

Em - B	銀	1. 1 5 2
Ex M - 5		0. 0 1 1
Ex C - 1		0. 3 0 4
Ex C - 2		0. 0 5 7
Ex C - 3		0. 0 2 0
Ex C - 4		0. 1 3 5
Ex C - 5		0. 0 1 2

E x C - 6	0. 0 3 9
E x C - 8	0. 0 1 6
E x C - 9	0. 0 7 7
C p d - 2	0. 0 5 6
C p d - 4	0. 0 3 5
C p d - 7	0. 0 2 0
H B S - 1	0. 1 9 0
ゼラチン	1. 3 4 6。

## 【0 2 3 5】

## 第 6 層 (高感度赤感乳剤層)

E m - A - 1	銀	0. 9 3 2
E x C - 1		0. 0 6 6
E x C - 3		0. 0 1 5
E x C - 6		0. 0 2 7
E x C - 8		0. 1 1 4
E x C - 9		0. 0 8 9
E x C - 1 0		0. 1 0 7
E x Y - 3		0. 0 1 0
C p d - 2		0. 0 7 0
C p d - 4		0. 0 7 9
C p d - 7		0. 0 3 0
H B S - 1		0. 3 1 4
H B S - 2		0. 1 2 0
ゼラチン		1. 2 0 6。

## 【0 2 3 6】

## 第 7 層 (中間層)

C p d - 1	0. 0 7 8
C p d - 6	0. 3 6 9
固体分散染料 E x F - 4	0. 0 3 0

HBS-1	0.048
ポリエチルアクリレートラテックス	0.088
ゼラチン	0.739。

## 【0237】

第8層（赤感層へ重層効果を与える層）

Em-E	銀	0.408
Cpd-4		0.034
ExM-2		0.121
ExM-3		0.002
ExM-4		0.035
ExY-1		0.018
ExY-4		0.038
ExC-7		0.036
HBS-1		0.343
HBS-3		0.006
HBS-5		0.030
ゼラチン		0.884。

## 【0238】

第9層（低感度緑感乳剤層）

Em-H	銀	0.276
Em-I	銀	0.238
Em-J	銀	0.325
ExM-2		0.344
ExM-3		0.055
ExY-1		0.018
ExY-3		0.014
ExC-7		0.004
HBS-1		0.505
HBS-3		0.012

H B S - 4	0 . 0 9 5
H B S - 5	0 . 0 5 5
C p d - 5	0 . 0 1 0
C p d - 7	0 . 0 2 0
ゼラチン	1 . 3 8 2 。

## 【 0 2 3 9 】

## 第 1 0 層（中感度緑感乳剤層）

E m - G	銀	0 . 4 3 9
E x M - 2		0 . 0 4 6
E x M - 3		0 . 0 3 3
E x M - 5		0 . 0 1 9
E x Y - 3		0 . 0 0 6
E x C - 6		0 . 0 1 0
E x C - 7		0 . 0 1 1
E x C - 8		0 . 0 1 0
E x C - 9		0 . 0 0 9
H B S - 1		0 . 0 4 6
H B S - 3		0 . 0 0 2
H B S - 4		0 . 0 3 5
H B S - 5		0 . 0 2 0
C p d - 5		0 . 0 0 4
C p d - 7		0 . 0 1 0
ゼラチン		0 . 4 4 6 。

## 【 0 2 4 0 】

## 第 1 1 層（高感度緑感乳剤層）

E m - F	銀	0 . 4 9 7
E m - H	銀	0 . 2 8 6
E x C - 6		0 . 0 0 7
E x C - 8		0 . 0 1 2

E x C - 9	0 . 0 1 4
E x M - 1	0 . 0 1 9
E x M - 2	0 . 0 5 6
E x M - 3	0 . 0 1 3
E x M - 4	0 . 0 3 4
E x M - 5	0 . 0 3 9
E x M - 6	0 . 0 2 1
E x Y - 3	0 . 0 0 5
C p d - 3	0 . 0 0 5
C p d - 4	0 . 0 0 7
C p d - 5	0 . 0 1 0
C p d - 7	0 . 0 2 0
H B S - 1	0 . 2 4 8
H B S - 3	0 . 0 0 3
H B S - 4	0 . 0 9 4
H B S - 5	0 . 0 3 7
ポリエチルアクリレートラテックス	0 . 0 9 9
ゼラチン	0 . 9 5 0。

## 【 0 2 4 1 】

## 第 1 2 層（イエローフィルター層）

C p d - 1	0 . 0 9 0
固体分散染料 E x F - 2	0 . 0 7 0
固体分散染料 E x F - 5	0 . 0 1 0
油溶性染料 E x F - 6	0 . 0 1 0
H B S - 1	0 . 0 5 5
ゼラチン	0 . 5 8 9。

## 【 0 2 4 2 】

## 第 1 3 層（低感度青感乳剤層）

E m - M	銀	0 . 3 2 7
---------	---	-----------

Em-N	銀	0. 1 7 4
Em-O	銀	0. 0 9 7
Ex C-1		0. 0 0 6
Ex C-3		0. 0 3 3
Ex C-7		0. 0 1 4
Ex Y-1		0. 0 8 8
Ex Y-2		0. 4 0 4
Ex Y-4		0. 0 5 6
Ex Y-5		0. 4 0 4
Cp d-2		0. 1 0 2
Cp d-3		0. 0 0 4
HBS-1		0. 3 3 7
HBS-5		0. 0 7 0
ゼラチン		1. 8 7 6。

## 【 0 2 4 3 】

## 第 1 4 層（高感度青感乳剤）

Em-L	銀	0. 4 2 1
Em-K	銀	0. 4 2 1
Ex M-5		0. 0 1 2
Ex C-1		0. 0 1 0
Ex Y-1		0. 0 4 1
Ex Y-2		0. 1 1 9
Ex Y-3		0. 0 0 8
Ex Y-4		0. 0 7 0
Ex Y-5		0. 1 2 0
Cp d-2		0. 0 7 4
Cp d-3		0. 0 0 1
Cp d-7		0. 0 3 0
HBS-1		0. 1 2 2

ゼラチン 0. 9 0 5。

【0 2 4 4】

第 1 5 層（第 1 保護層）

平均球相当直径 0. 0 7  $\mu$  m の沃臭化銀乳剤粒子 銀 0. 2 7 8

UV-1 0. 1 6 7

UV-2 0. 0 6 6

UV-3 0. 0 9 9

UV-4 0. 0 1 3

UV-5 0. 1 6 0

F-1 1 0. 0 0 8

S-1 0. 0 7 7

HBS-1 0. 1 7 5

HBS-4 0. 0 1 7

ゼラチン 1. 2 9 7。

【0 2 4 5】

第 1 6 層（第 2 保護層）

H-1 0. 4 0 0

B-1（直径 1. 7  $\mu$  m） 0. 0 5 0

B-2（直径 1. 7  $\mu$  m） 0. 1 5 0

B-3 0. 0 2 9

S-1 0. 2 0 0

ゼラチン 0. 7 4 8。

【0 2 4 6】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1 ないし W-1 1、B-4 ないし B-6、F-1 ないし F-1 9 及び、鉛塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0 2 4 7】

有機固体分散染料の分散物の調製



第12層のE x F-2を次の方法で分散した。

【0248】

E x F-2のウェットケーキ（17.6質量%の水を含む）2.800 kg  
オクチルフェニルジエトキシメタンスルホン酸ナトリウム

（31質量%水溶液）	0.376 kg
F-15（7%水溶液）	0.011 kg
水	4.020 kg
計	7.210 kg

（NaOHでpH=7.2に調整）。

【0249】

上記組成のスラリーをディゾルバーで攪拌して粗分散した後、アジテータミルLMK-4を用い、周速10 m/s、吐出量0.6 kg/min、0.3 mm径のジルコニアビーズ充填率80%で分散液の吸光度比が0.29になるまで分散し、固体分散染料E x F-2を得た。染料微粒子の平均粒径は0.29  $\mu$ mであった。

【0250】

同様にして、固体分散染料E x F-4およびE x F-7を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0.28  $\mu$ m、0.49  $\mu$ mであった。E x F-5は欧州特許出願公開第549,489 A号明細書の実施例1に記載の微小析出（Microprecipitation）分散方法により分散した。平均粒径は0.06  $\mu$ mであった。

【0251】

Em-A-1およびEm-BからEm-0の粒子特性を表1から4に示す。Em-A-1からEm-0は、表4に記載の分光増感色素を最適添加され、最適に金増感、硫黄増感、セレン増感されている。

【0252】

【表 1】

表 1

	使用層	粒子形状	平均球 相当直径 ( $\mu\text{m}$ )	平均円 相当直径 ( $\mu\text{m}$ ) / 変動係数 (%)	平均厚み ( $\mu\text{m}$ ) / 変動係数 (%)	平均 アスペクト 比	平板粒子が 全粒子数に 占める割合 (%)	コア部の 平均厚み ( $\mu\text{m}$ )	平均転位 線本数 (本)	条件 A*を 満たす粒 子が全粒 子数に占 める割合 (%)
Em-A-1	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	1.95/28	0.15/14	13	91	0.12	20	25
Em-B	中感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.69	1.14/35	0.17/15	6.7	90	0.12	15	35
Em-C	低感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.48	0.89/17	0.09/12	10	99	0.07	10	10
Em-D	低感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.31	0.40/20	0.09/9.3	4.5	98	0.07	10	0
Em-E	赤感層に重層 効果を与える層	(111)主表面平板粒子	0.78	1.38/30	0.15/13	9.2	90	0.12	20	35
Em-F	高感度緑感層	(111)主表面平板粒子	1.00	1.74/34	0.22/16	7.9	91	0.13	20	10
Em-G	中感度緑感層	(111)主表面平板粒子	0.74	1.23/40	0.18/18	6.8	90	0.12	15	20
Em-H	高低感度緑感層	(111)主表面平板粒子	0.74	1.39/25	0.14/11	9.9	91	0.12	20	15
Em-I	低感度緑感層	(111)主表面平板粒子	0.55	0.79/30	0.14/13	5.5	97	0.13	30	0
Em-J	低感度緑感層	(111)主表面平板粒子	0.44	0.53/30	0.17/18	3.2	97	0.10	20	0
Em-K	高感度青感層	(111)主表面平板粒子	1.60	3.00/25	0.31/21	10	99	0.16	15	0
Em-L	高感度青感層	(111)主表面平板粒子	1.30	2.20/24	0.34/22	7	98	0.14	20	0
Em-M	低感度青感層	(111)主表面平板粒子	0.81	1.10/30	0.23/18	4.7	97	0.13	20	5
Em-N	低感度青感層	(111)主表面平板粒子	0.40	0.55/32	0.13/16	4.6	96	0.11	20	0
Em-O	低感度青感層	(100)主表面立方体粒子	0.21	0.21/20	0.21/20	1	—	—	—	—

\* 条件 A: ① 沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、② 且つ、円相当径 1.0  $\mu\text{m}$  以上、厚み 0.15  $\mu\text{m}$  以下であり ③ 且つ、年輪構造の無い厚み 0.1  $\mu\text{m}$  以下の沃臭化銀から成るコア部と、10 本以上の転位線を有する、(111)面を主表面とする平板粒子

【0253】

【表 2】

	使用層	平均活化銀含有率 (モル%) / 粒子間 変動係数 (%)	表面 活化銀 含有率 (モル%)	平均塩化銀 含有率 (モル%) / 粒子間変動 係数 (%)	表面塩化銀 含有率 (モル%)	双晶面間隔 ( $\mu\text{m}$ ) / 変動係数 (%)	側面に おける (100) 面比率
Em-A-1	高感度赤感層	4.5/10	3.90	0	0	0.011/30	20
Em-B	中感度赤感層	5.5/11	5.00	0	0	0.010/30	30
Em-C	低感度赤感層	1.5/10	3.70	4.7/8.0	16	0.010/31	25
Em-D	低感度赤感層	1.1/11	5.00	12/9.0	23	0.009/29	25
Em-E	赤感層に重層効 果を与える層	5.3/10	5.90	0	0	0.012/30	35
Em-F	高感度緑感層	5.1/10	3.90	0	0	0.012/30	20
Em-G	中感度緑感層	6.3/13	5.60	0	0	0.010/30	30
Em-H	高感度緑感層	5.3/14	5.97	0	0	0.011/30	30
Em-I	低感度緑感層	6.3/12	7.39	0	0	0.016/32	20
Em-J	低感度緑感層	2.0/14	5.68	0	0	0.016/32	35
Em-K	高感度青感層	5.8/7.0	3.88	0	0	0.010/29	40
Em-L	高感度青感層	6.1/8.0	5.50	0	0	0.017/33	20
Em-M	低感度青感層	6.3/9.0	1.90	0	0	0.019/30	30
Em-N	低感度青感層	4.0/10	5.50	0	0	0.020/31	30
Em-O	低感度青感層	3.8/9.0	4.50	0	0	—	—

【0254】

【表 3】

表 3

	使用層	全投影面積の 70% 以上を占める粒子の特徴	粒子の構造の銀量比率 (%) とハロゲン組成 (粒子の中心から記載) < 内はエピタキシャル接合部
Em-A-1	高感度赤感層	(111) 主表面平板粒子	(11%) AgBr / (35%) AgBr <sub>71</sub> I <sub>3</sub> / (18%) AgBr / (9%) AgBr <sub>82</sub> I <sub>33</sub> / (27%) AgBr
Em-B	中感度赤感層	(111) 主表面平板粒子	(7%) AgBr / (31%) AgBr <sub>71</sub> I <sub>3</sub> / (16%) AgBr / (12%) AgBr <sub>82</sub> I <sub>33</sub> / (34%) AgBr
Em-C	低感度赤感層	(111) 主表面平板粒子	(1%) AgBr / (77%) AgBr <sub>81</sub> I <sub>3</sub> / (9%) AgBr <sub>85</sub> I <sub>3</sub> / (13%) < AgBr <sub>85</sub> Cl <sub>12</sub> >
Em-D	低感度赤感層	(111) 主表面平板粒子	(57%) AgBr / (14%) AgBr <sub>85</sub> I <sub>4</sub> / (29%) < AgBr <sub>85</sub> Cl <sub>12</sub> >
Em-E	赤感層に重層効果を与える層	(111) 主表面平板粒子	(13%) AgBr / (36%) AgBr <sub>71</sub> I <sub>3</sub> / (7%) AgBr / (11%) AgBr <sub>82</sub> I <sub>33</sub> / (33%) AgBr
Em-F	高感度緑感層	(111) 主表面平板粒子	(11%) AgBr / (35%) AgBr <sub>71</sub> I <sub>3</sub> / (18%) AgBr / (4%) AgI / (32%) AgBr
Em-G	中感度緑感層	(111) 主表面平板粒子	(7%) AgBr / (31%) AgBr <sub>71</sub> I <sub>3</sub> / (15%) AgBr / (14%) AgBr <sub>82</sub> I <sub>33</sub> / (33%) AgBr
Em-H	高低感度緑感層	(111) 主表面平板粒子	(14%) AgBr / (36%) AgBr <sub>71</sub> I <sub>3</sub> / (7%) AgBr / (11%) AgBr <sub>82</sub> I <sub>33</sub> / (32%) AgBr
Em-I	低感度緑感層	(111) 主表面平板粒子	(15%) AgBr / (44%) AgBr <sub>71</sub> I <sub>3</sub> / (11%) AgBr / (5%) AgI / (25%) AgBr
Em-J	低感度緑感層	(111) 主表面平板粒子	(60%) AgBr / (2%) AgI / (38%) AgBr
Em-K	高感度青感層	(111) 主表面平板粒子	(68%) AgBr <sub>81</sub> I <sub>3</sub> / (21%) AgBr / (1%) AgI / (10%) AgBr
Em-L	高感度青感層	(111) 主表面平板粒子	(8%) AgBr / (10%) AgBr <sub>85</sub> I <sub>3</sub> / (52%) AgBr <sub>81</sub> I <sub>3</sub> / (11%) AgBr / (2%) AgI / (17%) AgBr
Em-M	低感度青感層	(111) 主表面平板粒子	(12%) AgBr / (43%) AgBr <sub>81</sub> I <sub>3</sub> / (14%) AgBr / (2%) AgI / (29%) AgBr
Em-N	低感度青感層	(111) 主表面平板粒子	(58%) AgBr / (4%) AgI / (38%) AgBr
Em-O	低感度青感層	(100) 主表面立方体粒子	(6%) AgBr / (94%) AgBr <sub>85</sub> I <sub>4</sub>

【0255】

【表 4】

表 4

	使用層	増感色素	ドーパント
Em-A-1	高感度赤感層	1, 3, 4	$K_2IrCl_6, K_4Fe(CN)_6$
Em-B	中感度赤感層	2, 3, 4	$K_2IrCl_6, K_2IrCl_5(H_2O), K_4Ru(CN)_6$
Em-C	低感度赤感層	1, 3, 4	$K_2IrCl_6, K_4Fe(CN)_6$
Em-D	低感度赤感層	1, 3, 4	$K_2IrCl_6, K_4Fe(CN)_6$
Em-E	赤感層に重層効果を与える層	5, 10	$K_4Fe(CN)_6$
Em-F	高感度緑感層	5, 6, 9	$K_4Ru(CN)_6$
Em-G	中感度緑感層	5, 6, 9	$K_2IrCl_6, K_4Fe(CN)_6$
Em-H	高低感度緑感層	5, 6, 7, 8, 9	$K_2IrCl_6, K_4Fe(CN)_6$
Em-I	低感度緑感層	6, 8, 9	$K_2IrCl_6$
Em-J	低感度緑感層	5, 6, 7	$K_2IrCl_6, K_4Fe(CN)_6$
Em-K	高感度青感層	14	—
Em-L	高感度青感層	12	—
Em-M	低感度青感層	14	—
Em-N	低感度青感層	12, 13	—
Em-O	低感度青感層	11, 13	$K_2IrCl_6$

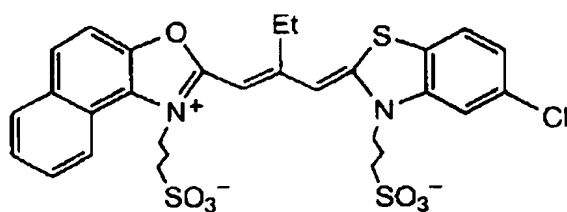
【0256】

表 4 に記載の増感色素を以下に示す。

【0257】

【化 3 5】

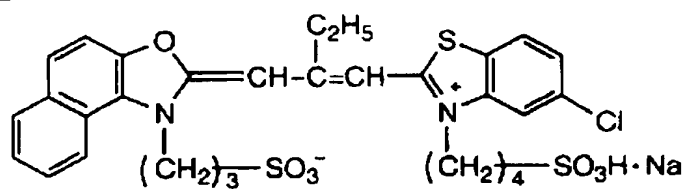
増感色素 1



【0 2 5 8】

【化 3 6】

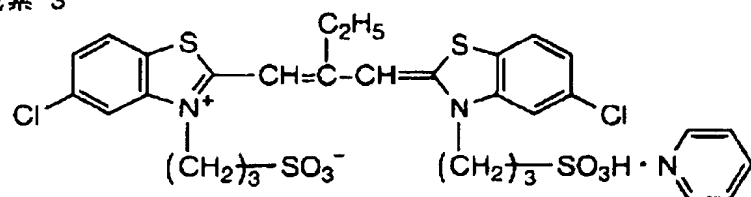
増感色素 2



【0 2 5 9】

【化 3 7】

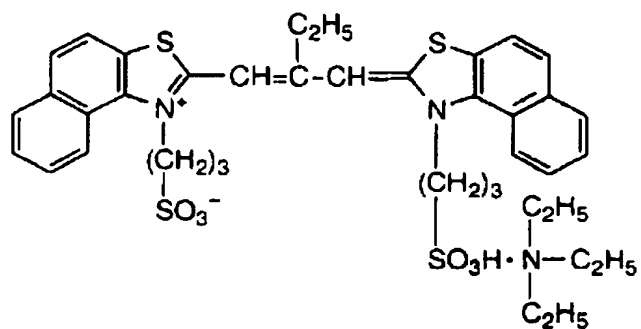
増感色素 3



【0 2 6 0】

【化 3 8】

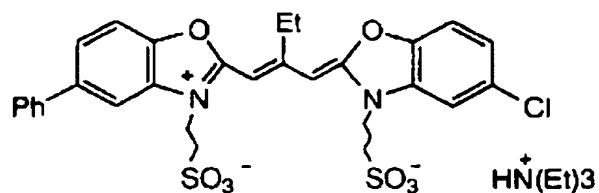
増感色素 4



【0 2 6 1】

【化 3 9】

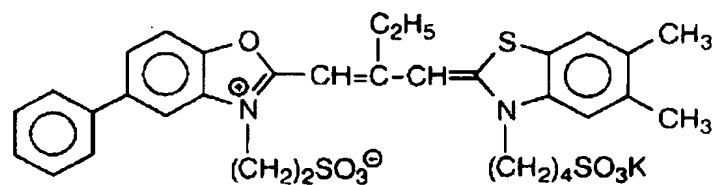
増感色素 5



【0 2 6 2】

【化 4 0】

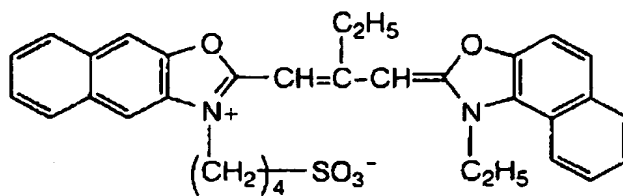
増感色素 6



【0 2 6 3】

【化 4 1】

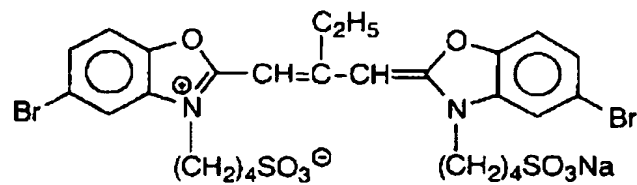
増感色素 7



【0 2 6 4】

【化 4 2】

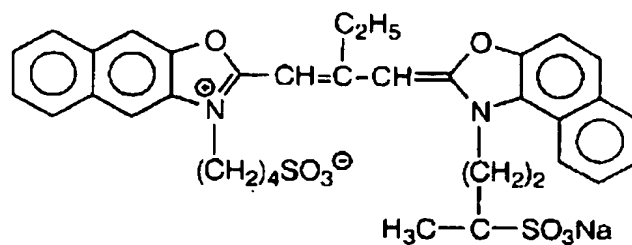
増感色素 8



【0 2 6 5】

## 【化 4 3】

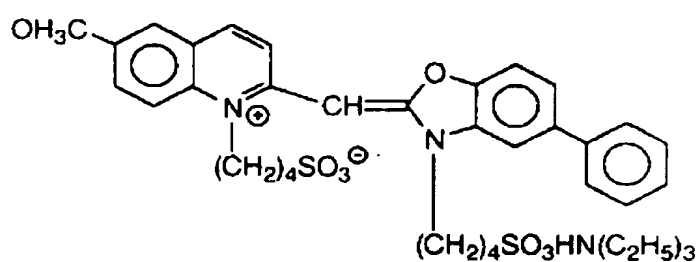
増感色素 9



## 【0 2 6 6】

## 【化 4 4】

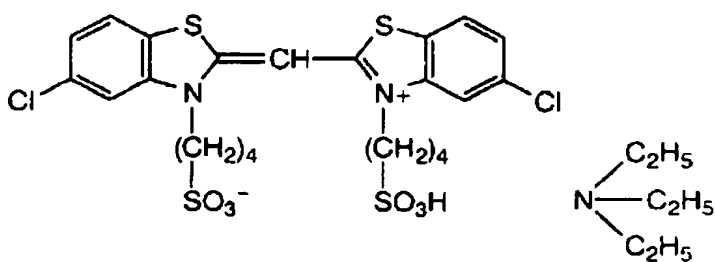
増感色素 10



## 【0 2 6 7】

## 【化 4 5】

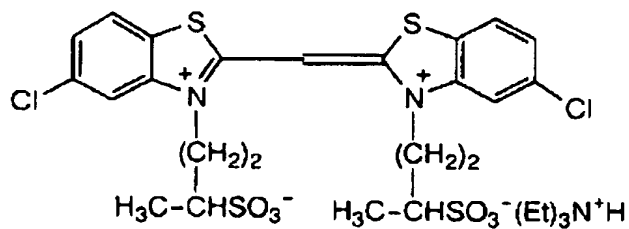
増感色素 11



## 【0 2 6 8】

## 【化 4 6】

増感色素 12

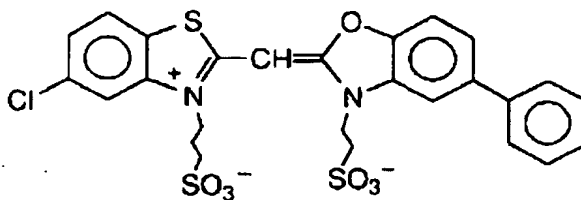


## 【0 2 6 9】



## 【化 4 7】

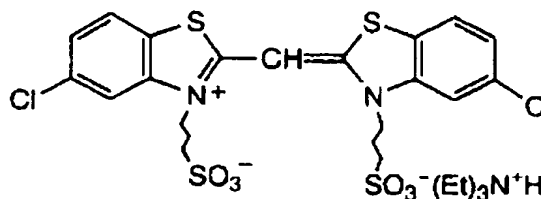
増感色素 13



【0270】

## 【化 4 8】

増感色素 14



【0271】

平板状粒子の調製には特開平 1-158426 号公報に記載の実施例に従い低分子量ゼラチンを使用している。

Em-K~N は粒子調製時に還元増感されている。

Em-H は特開平 6-11782 号公報に記載の実施例に従い沃化物イオン放出剤を使用して転位導入している。

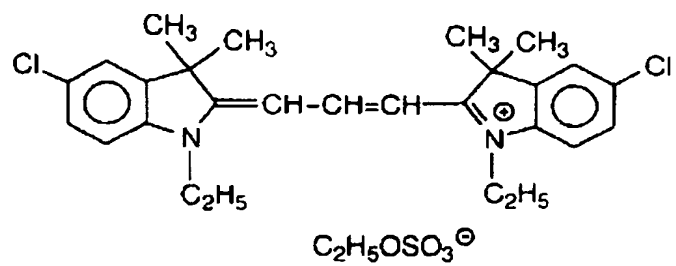
Em-E は特開平 10-43570 号公報に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別チャンバーで添加直前に調整した沃化銀微粒子を使用して転位導入している。

以下、各層に用いた化合物を示す。

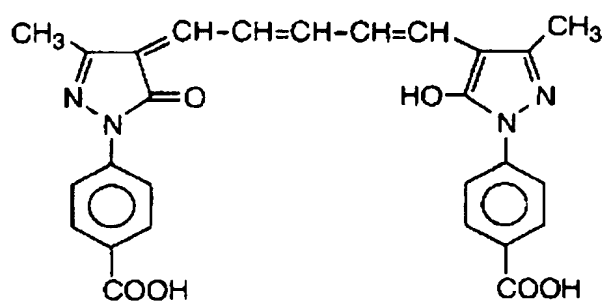
【0272】

【化 4 9】

ExF-1



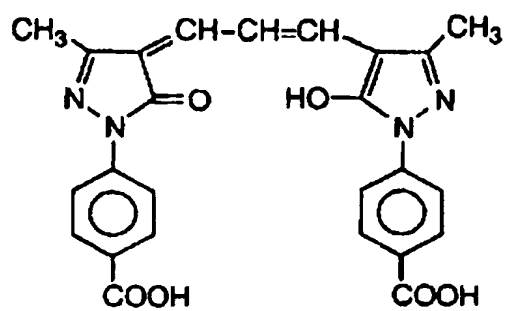
ExF-2



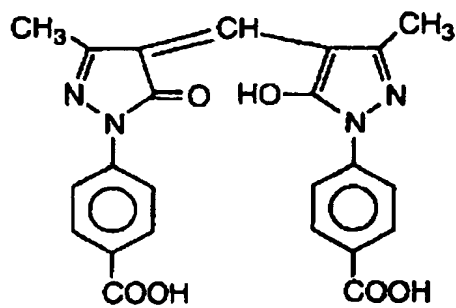
【0 2 7 3】

【化 50】

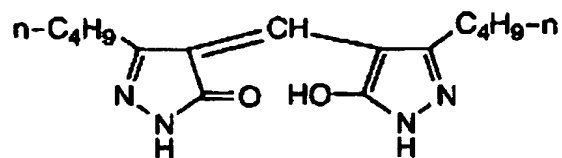
ExF-4



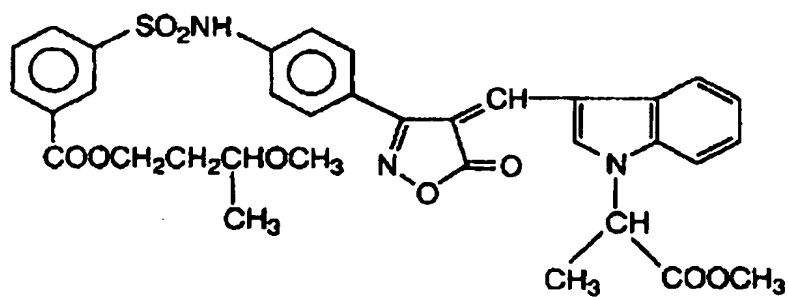
ExF-5



ExF-6



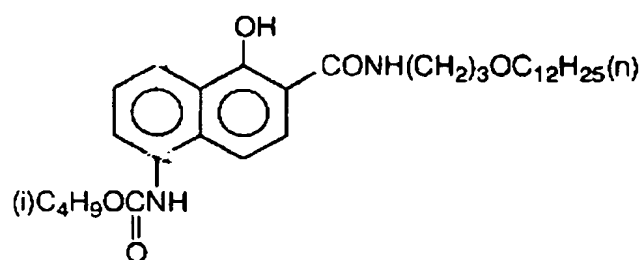
ExF-7



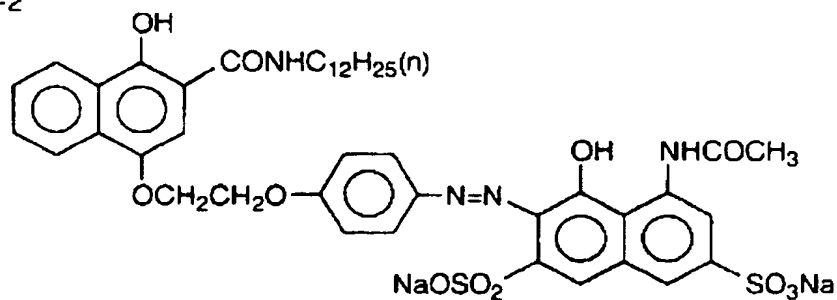
【0274】

## 【化 5 1】

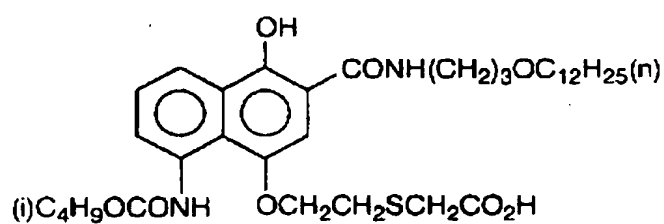
ExC-1



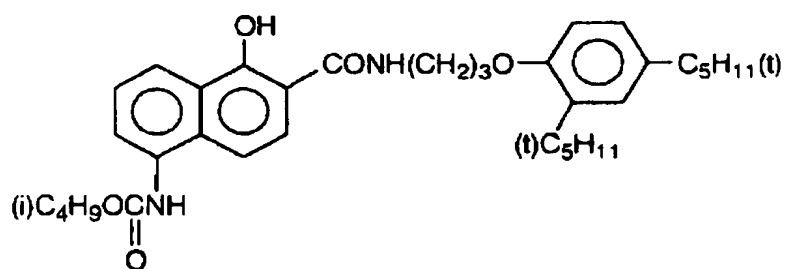
ExC-2



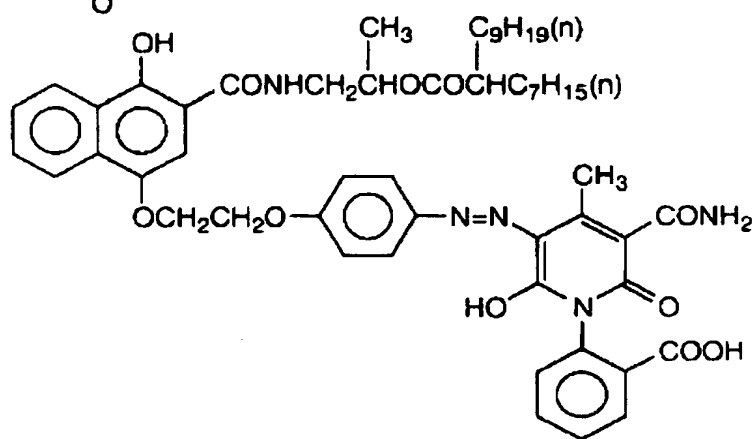
ExC-3



ExC-4

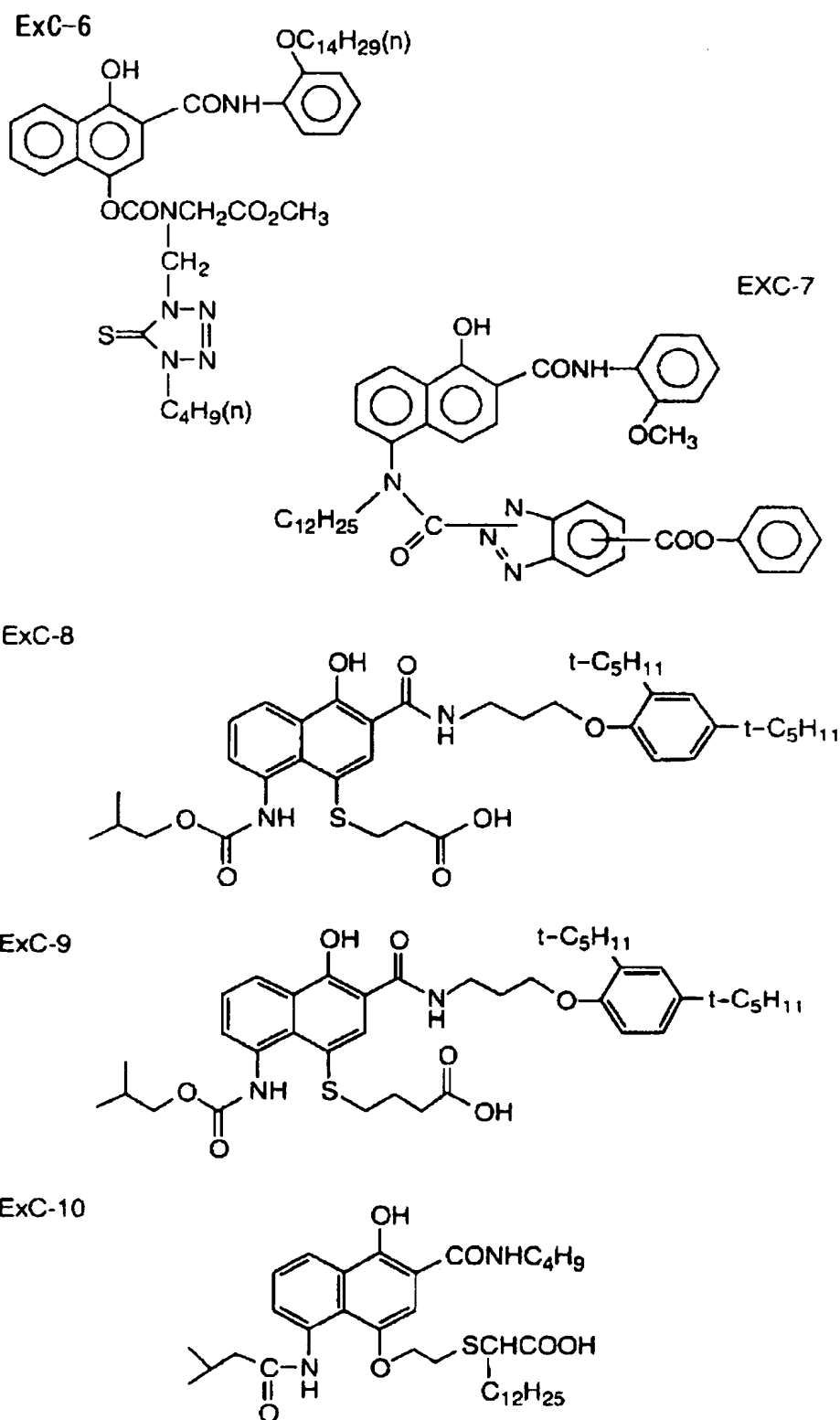


ExC-5



## 【 0 2 7 5 】

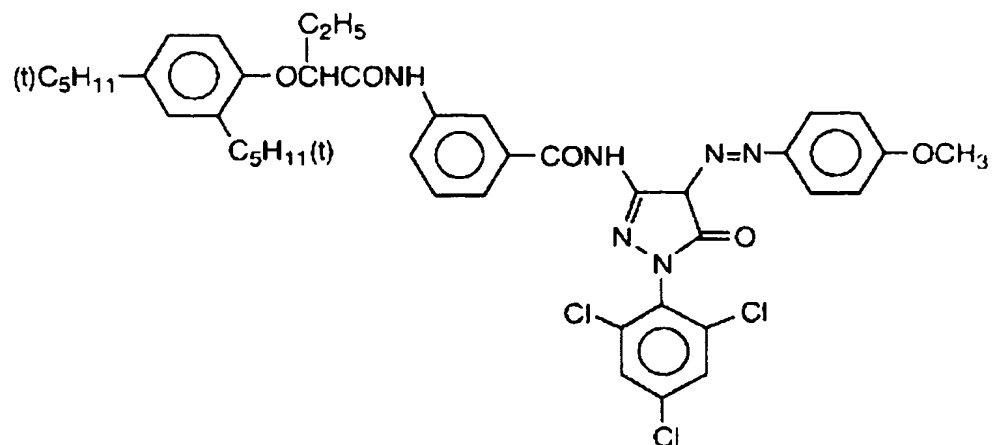
## 【化 5 2】



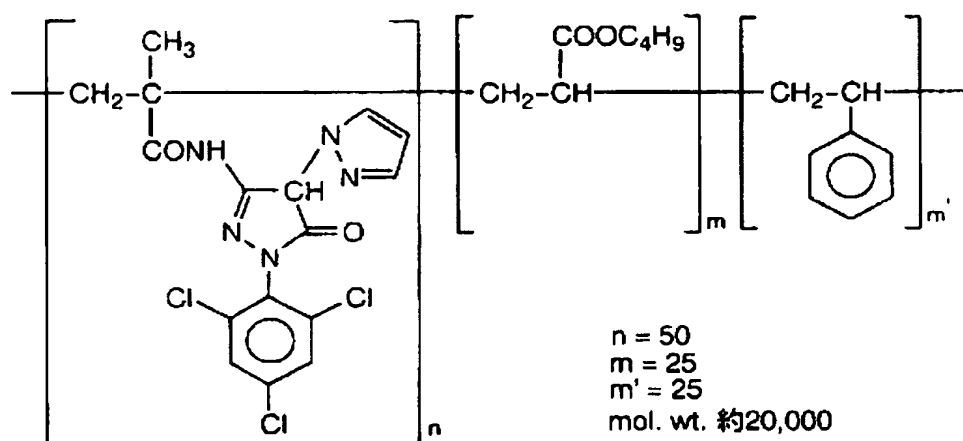
## 【0 2 7 6】

## 【化 5 3】

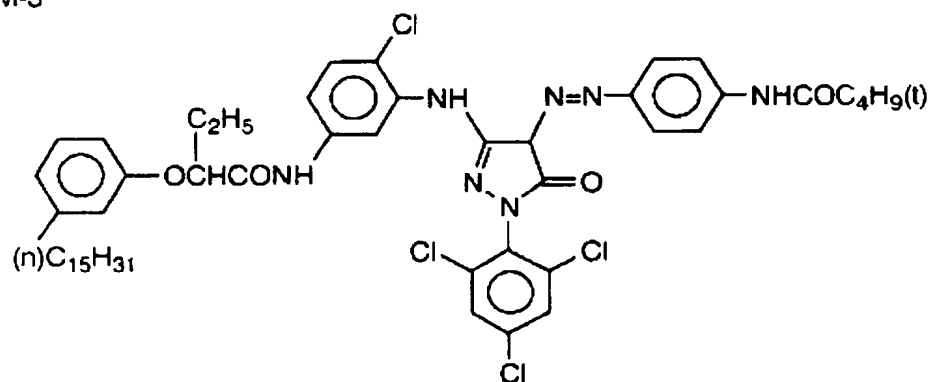
ExM-1



ExM-2



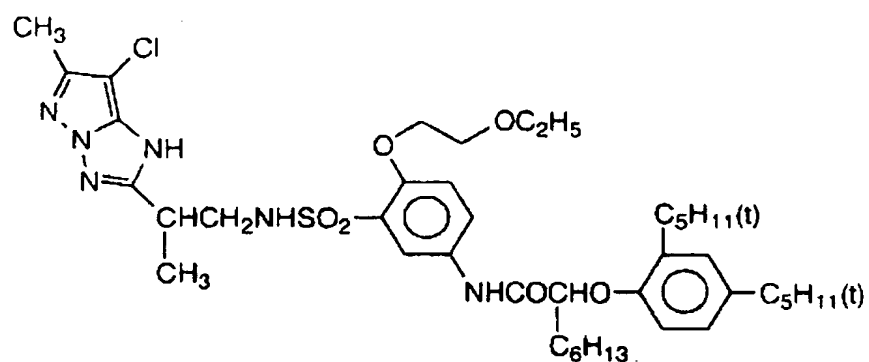
ExM-3



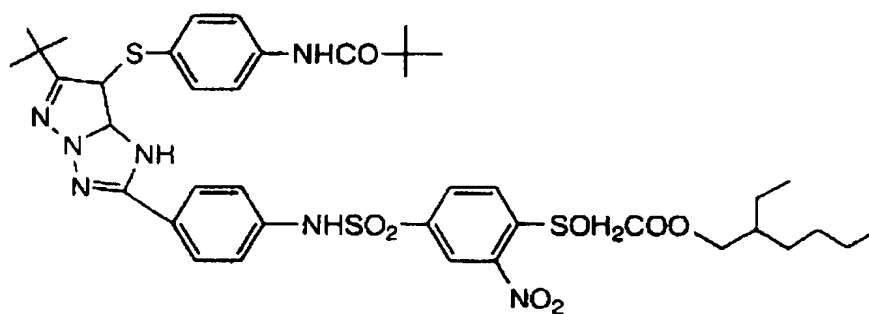
## 【0 2 7 7】

【化 5 4】

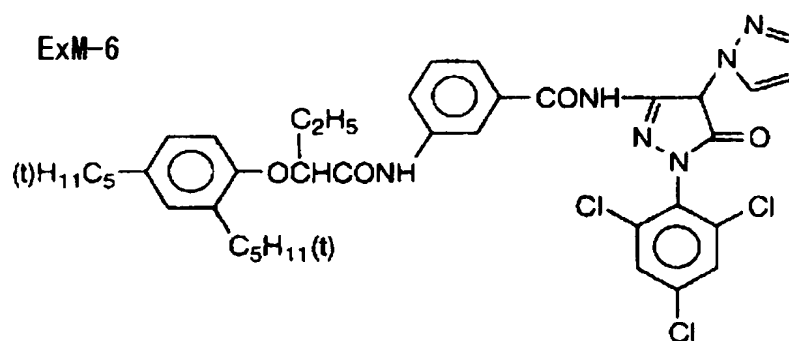
ExM-4



ExM-5



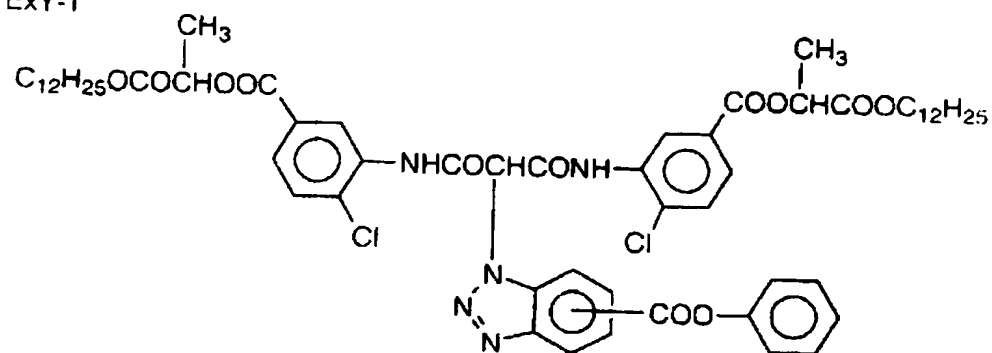
ExM-6



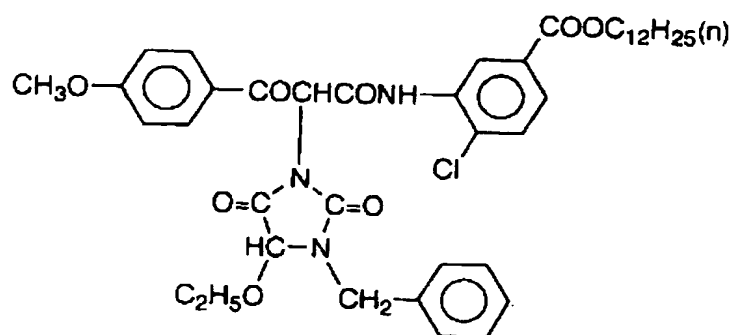
【 0 2 7 8 】

## 【化 5 5-1】

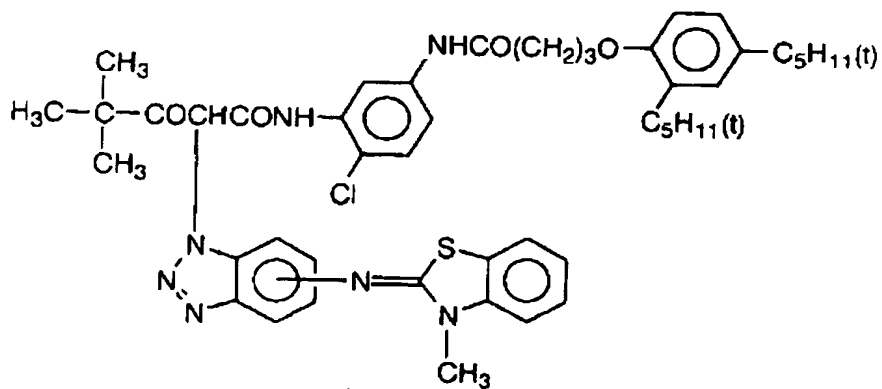
ExY-1



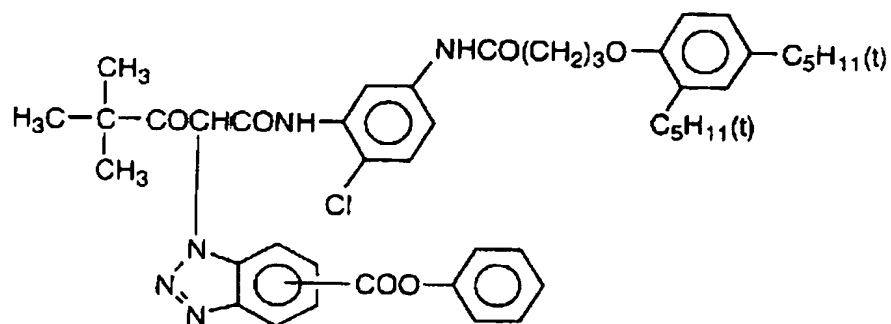
ExY-2



ExY-3



ExY-4

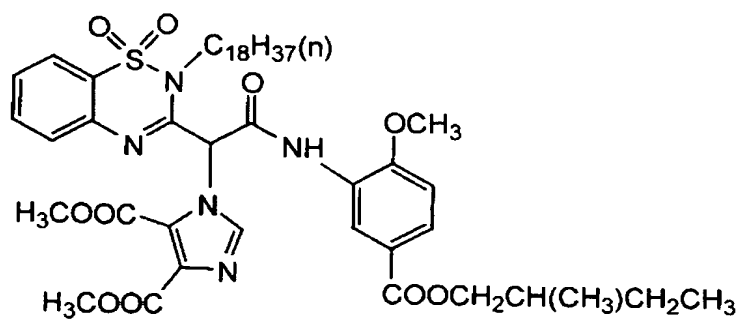


【 0 2 7 9 】



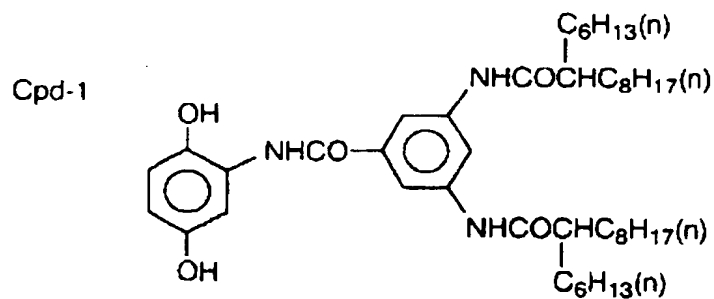
【化 5 5 - 2】

ExY-5

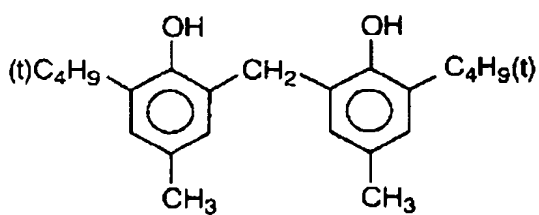


【 0 2 8 0】

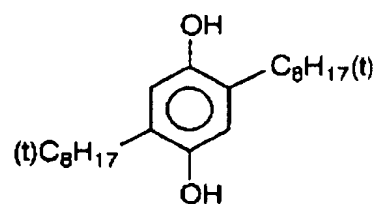
【化 56】



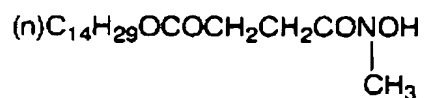
Cpd-2



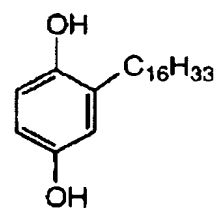
Cpd-3



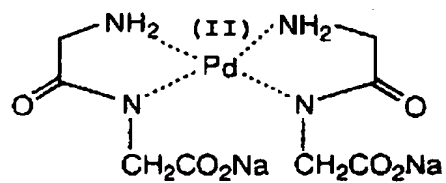
Cpd-4



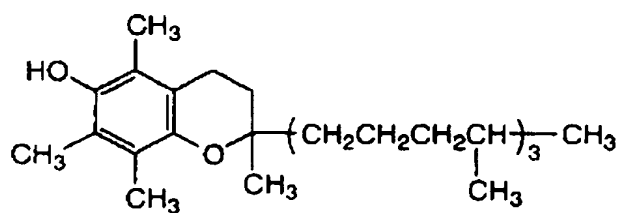
Cpd-5



Cpd-6



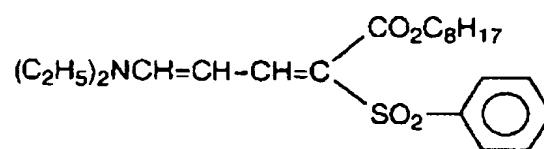
Cpd-7



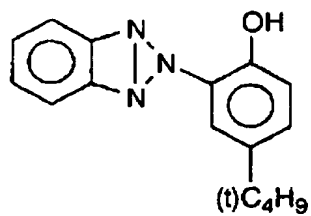
【0281】

## 【化 57】

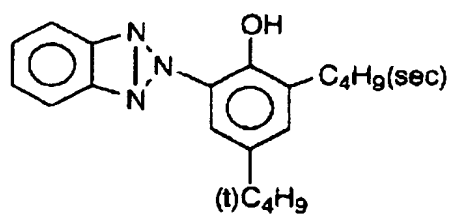
UV-1



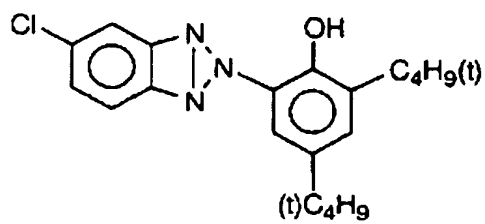
UV-2



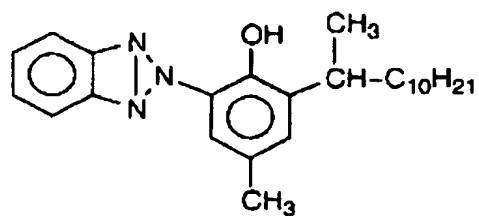
UV-3



UV-4



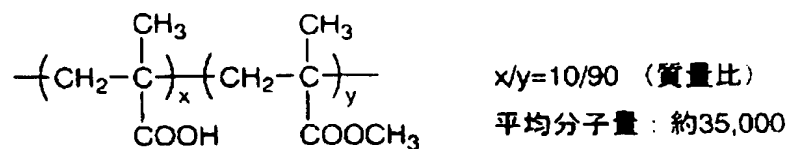
UV-5



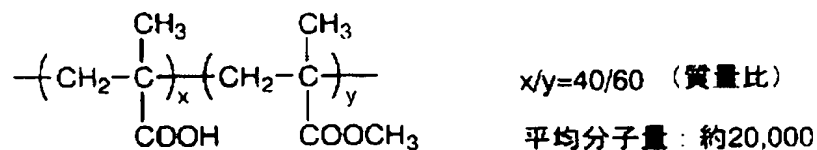
【0282】

## 【化 5 8】

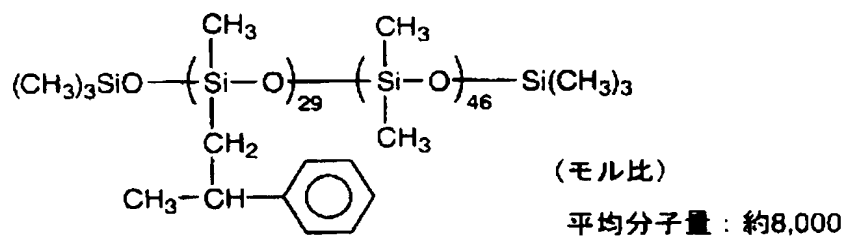
B-1



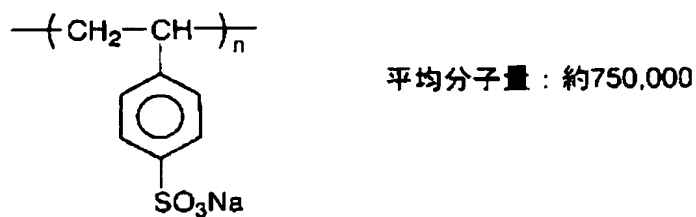
B-2



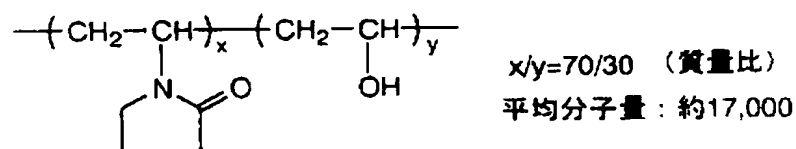
B-3



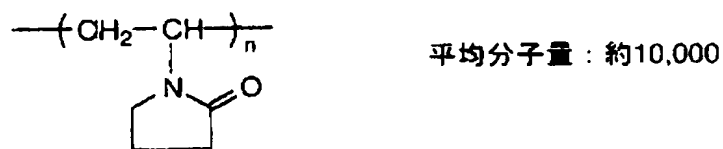
B-4



B-5



B-6

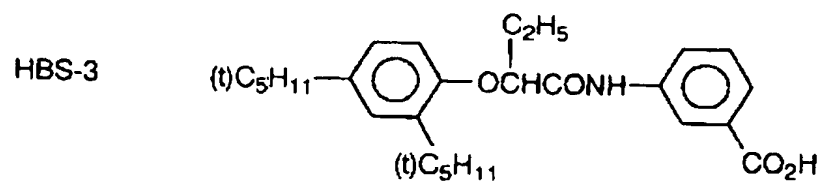


## 【0 2 8 3】

【化 59】

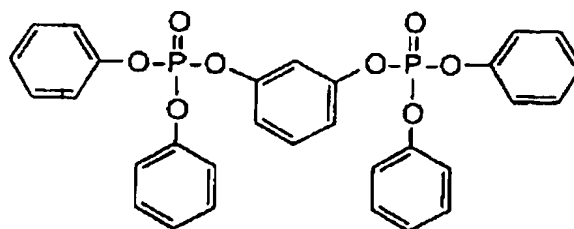
HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジー n - ブチルフタレート

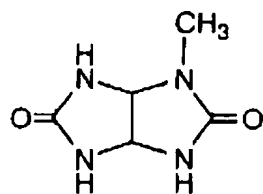


HBS-4 トリ ( 2 - エチルヘキシル ) ホスフェート

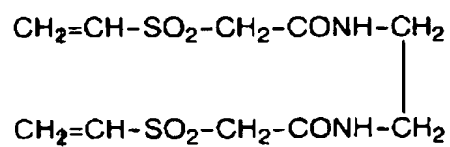
HBS-5



S-1



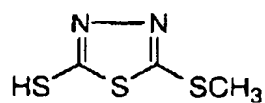
H-1



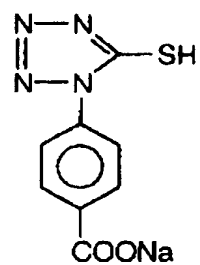
【 0 2 8 4 】

【化 60】

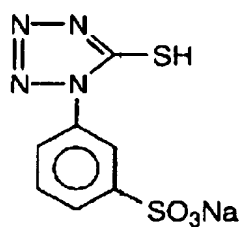
F-1



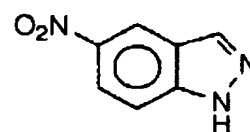
F-2



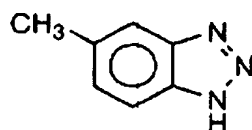
F-3



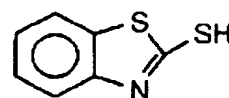
F-4



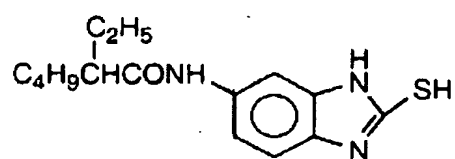
F-5



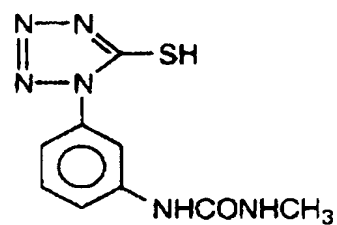
F-6



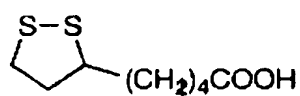
F-7



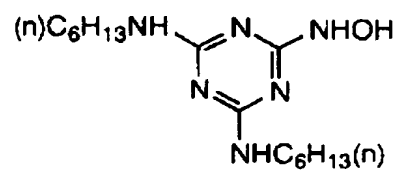
F-8



F-9



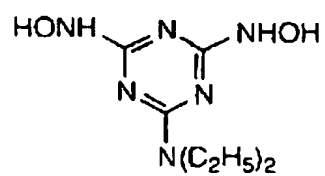
F-10



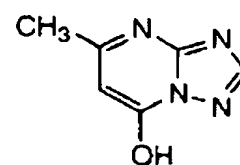
【0285】

## 【化 6 1】

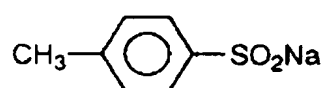
F-11



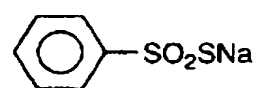
F-12



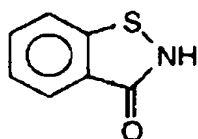
F-13



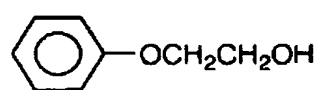
F-14



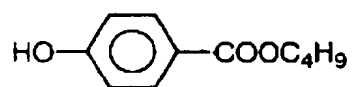
F-15



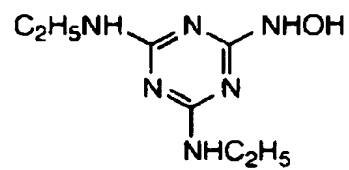
F-16



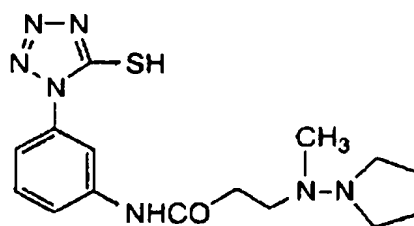
F-17



F-18

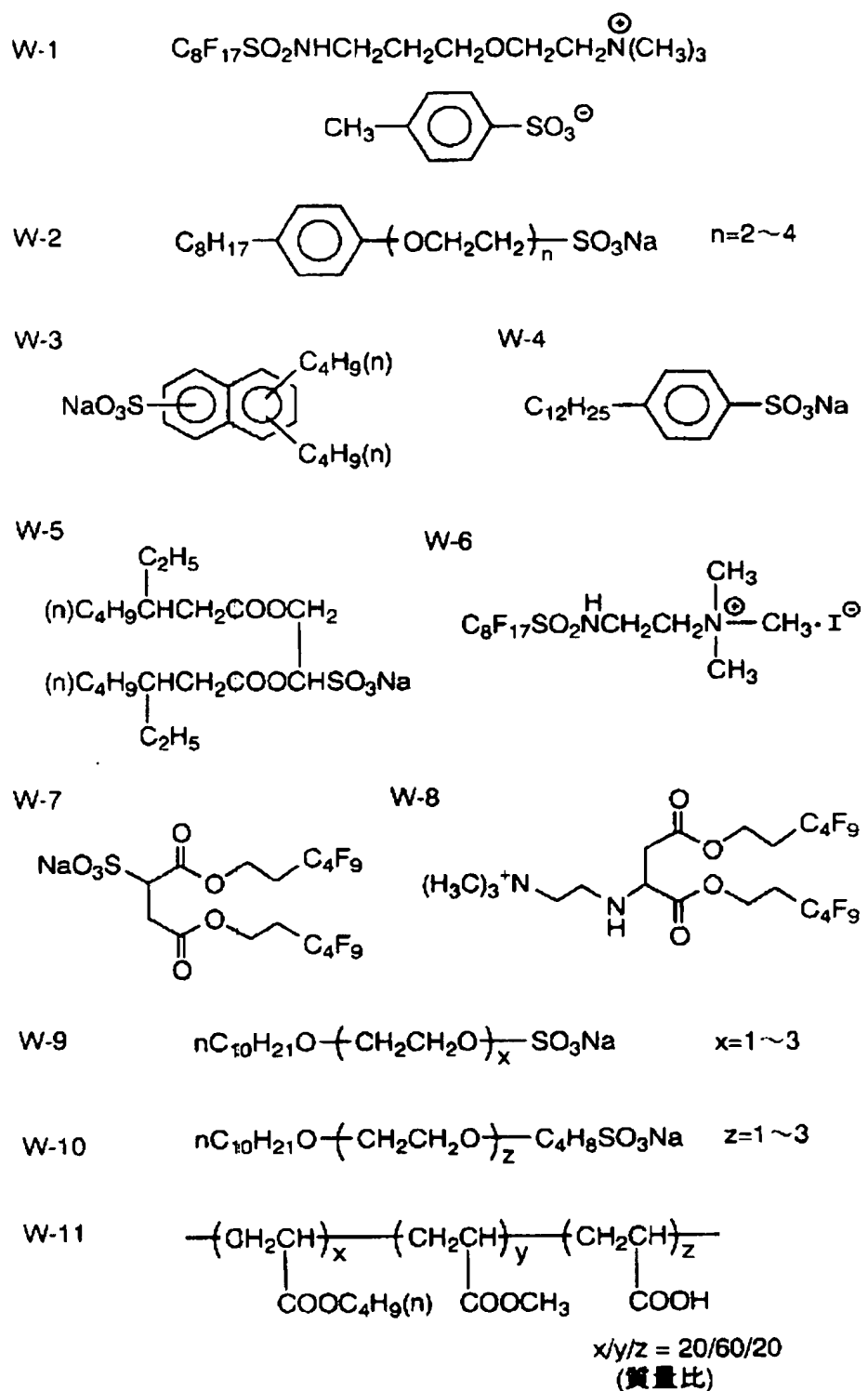


F-19



【0286】

## 【化 6 2】



平均分子量: 約36,000

## 【0 2 8 7】

上記のハロゲン化銀カラー写真感光材料を試料 101 とする。



**【 0 2 8 8 】**

(試料 1 0 2 から 1 1 3)

試料 1 0 1 の第 6 層の乳剤 Em-A-1 を表 5 に従って変更し、さらに本発明の化合物を表 5 に従って第 6 層に添加することで、試料 1 0 2 から 1 1 3 を作製した。乳剤 Em-A-2 から Em-A-8 の特性を表 5 に示す。

**【 0 2 8 9 】**

【表 5-1】

表 5

試料	乳剤名	使用層	粒子形状	平均球 相当直径 ( $\mu\text{m}$ )	平均円 相当直径 ( $\mu\text{m}$ ) / 変動係数 (%)	平均厚み ( $\mu\text{m}$ ) / 変動係数 (%)	平均 アスペクト比	平板粒子が 全粒子数に 占める割合 (%)
101	Em-A-1	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	1.95/28	0.15/14	13	97
102	Em-A-2	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	1.95/28	0.15/14	13	97
103	Em-A-3	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	2.10/30	0.13/14	16	97
104	Em-A-4	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	2.10/30	0.13/14	16	97
105	Em-A-5	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	2.10/30	0.13/14	16	97
106	Em-A-6	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	2.20/32	0.12/14	18	97
107	Em-A-6	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	2.20/32	0.12/14	18	97
108	Em-A-6	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	2.20/32	0.12/14	18	97
109	Em-A-6	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	2.20/32	0.12/14	18	97
110	Em-A-7	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	1.95/28	0.15/14	13	97
111	Em-A-7	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	1.95/28	0.15/14	13	97
112	Em-A-8	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	1.83/27	0.17/14	11	97
113	Em-A-8	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	1.83/27	0.17/14	11	97

\* 条件 A: ①沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、②且つ、円相当径 1.0  $\mu\text{m}$  以上、厚み 0.15  $\mu\text{m}$  以下であり ③且つ、年輪構造の無い厚み 0.1  $\mu\text{m}$  以下の沃臭化銀から成るコア部と、10 本以上の転位線を有する、(111)面を主表面とする平板粒子

【0290】

【表 5 - 2】

表 5 (続き)

試料	コア部の 平均厚み ( $\mu\text{m}$ )	一粒子あたりの 平均転位線本数 (本)	条件 A* を満たす 粒子が全粒子数に 占める割合 (%)	本発明の 化合物 (0.156g/ $\text{m}^2$ )	相対感度	粒状性	備考
101	0.12	20	25	無し	100	100	比較例
102	0.12	20	25	HET3	105	100	比較例
103	0.10	20	40	無し	101	100	比較例
104	0.10	5	30	HET3	105	101	比較例
105	0.10	20	60	HET3	120	99	本発明
106	0.09	20	80	HET3	130	99	本発明
107	0.09	20	80	(2)	150	99	本発明
108	0.09	20	80	(59)	160	99	本発明
109	0.09	20	80	(60)	145	99	本発明
110	0.10	20	50	無し	100	100	比較例
111	0.10	20	50	HET3	115	99	本発明
112	0.10	20	40	無し	97	100	比較例
113	0.10	20	40	HET3	105	99	比較例

\* 条件 A: ① 沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、② 且つ、円相当径 1.0  $\mu\text{m}$  以上、厚み 0.15  $\mu\text{m}$  以下であり ③ 且つ、年輪構造の無い厚み 0.1  $\mu\text{m}$  以下の沃臭化銀から成るコア部と、10 本以上の転位線を有する、(111) 面を主表面とする平板粒子

【0291】

現像は富士写真フイルム社製自動現像機 F P - 360 B を用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出す

るように改造を行った。この F P - 3 6 0 B は公開技法 9 4 - 4 9 9 2 号（社団法人発明協会発行）に記載の蒸発補正手段を搭載している。

### 【 0 2 9 2 】

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

### 【 0 2 9 3 】

（処理工程）

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	37.8 ℃	20 m L	11.5 L
漂 白	50秒	38.0 ℃	5 m L	5 L
定着 (1)	50秒	38.0 ℃	—	5 L
定着 (2)	50秒	38.0 ℃	8 m L	5 L
水 洗	30秒	38.0 ℃	17 m L	3 L
安定 (1)	20秒	38.0 ℃	—	3 L
安定 (2)	20秒	38.0 ℃	15 m L	3 L
乾 燥	1分30秒	60.0 ℃		

\* 補充量は感光材料 3 5 mm 幅 1 . 1 m 当たり（2 4 毎撮り 1 本相当）。

### 【 0 2 9 4 】

安定液及び定着液は（2）から（1）への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴（2）へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料 3 5 mm 幅 1 . 1 m 当たりそれぞれ 2 . 5 m L、2 . 0 m L、2 . 0 m L であった。また、クロスオーバーの時間はいずれも 6 秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

### 【 0 2 9 5 】

上記処理機の開口面積は発色現像液で 1 0 0 c m<sup>2</sup>、漂白液で 1 2 0 c m<sup>2</sup>、その他の処理液は約 1 0 0 c m<sup>2</sup> であった。

### 【 0 2 9 6 】

以下に処理液の組成を示す。

### 【 0 2 9 7 】

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0	3.0
カテコール-3, 5-ジスルホン酸 ジナトリウム	0.3	0.3
亜硫酸ナトリウム	3.9	5.3
炭酸カリウム	39.0	39.0
ジナトリウム-N, N-ビス (2-スル ホナートエチル) ヒドロキシルアミン	1.5	2.0
臭化カリウム	1.3	0.3
沃化カリウム	1.3 mg	—
4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3 a, 7-テトラザインデン	0.05	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	3.3
2-メチル-4-[N-エチル-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ]		
アニリン硫酸塩	4.5	6.5
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.18。

## 【0298】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二 鉄アンモニウム-水塩	113	170
臭化アンモニウム	70	105
硝酸アンモニウム	14	21
コハク酸	34	51
マレイン酸	28	42
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH [アンモニア水で調整]	4.6	4.0。

## 【0299】

(定着 (1) タンク液)

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の 5 対 95 (容量比) 混合液。

【0300】

(pH 6.8)

(定着 (2))	タンク液 (g)	補充液 (g)
チオ硫酸アンモニウム水溶液	240mL	720 mL
(750 g/L)		
イミダゾール	7	21
メタンチオスルホン酸アンモニウム	5	15
メタンスルフィン酸アンモニウム	10	30
エチレンジアミン四酢酸	13	39
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH [アンモニア水、酢酸で調整]	7.4	7.45

(水洗水)

水道水を H 型強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライト IR-120B) と、OH 型強塩基性アニオン交換樹脂 (同アンバーライト IR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を 3 mg/L 以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム 20 mg/L と硫酸ナトリウム 150 mg/L を添加した。この液の pH は 6.5 ~ 7.5 の範囲にあった。

【0301】

(安定液)	タンク液、補充液共通	(単位 g)
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム		0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル		0.2
(平均重合度 10)		
1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム		0.10
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩		0.05
1,2,4-トリアゾール		1.3
1,4-ビス (1,2,4-トリアゾール-1-		

イルメチル) ピペラジン	0.75
水を加えて	1.0L
pH	8.5。

**【0302】**

(評価1 感度)

上記の試料を用い、富士フイルム(株)製ゼラチンフィルターSC-39を通して連続ウエッジで1/100露光後に、前述したカラー現像処理を行ない、センシトカーブを求めてシアン濃度カブリ+0.2における感度(S0.2Y)を評価した。数値は試料101に対する相対感度で記載した。数値が大きいほど感度が高く好ましい。

**【0303】**

(評価2 粒状性)

上記の試料を用い、カブリ濃度プラス0.2の濃度を与える光量で一様に露光し、前述の現像処理を行ったあと、マクラミン社刊「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィックプロセス」619ページに記述される方法で測定した。

**【0304】**

表5より本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、感度が高く、かつ粒状性に優れた写真感光材料であることが分かる。

**【0305】**

(実施例2)

乳剤Em-Bと同様の平均球相当直径をもつ本発明の乳剤を調製した。この乳剤は本発明の乳剤の要件を全て満たしていた。試料101の第5層(中感度赤感乳剤層)の乳剤Em-Bを、この乳剤に置き換え、さらに本発明の化合物HET-3を第5層(中感度赤感乳剤層)に0.156g/m<sup>2</sup>となる量を添加してハロゲン化銀カラー写真感光材料を作成した。このように作成した本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料でも実施例1と同様に優れた効果が認められた。

**【0306】**

(実施例3)

乳剤Em-Fと同じ平均球相当直径を持つ本発明の乳剤を調製した。この乳剤

は本発明の乳剤の要件を全て満たしていた。試料 101 の第 11 層（高感度緑感乳剤層）の乳剤 Em-F を、この乳剤に置き換え、さらに本発明の化合物 HET-3 を第 11 層（中感度緑感乳剤層）に  $0.156 \text{ g/m}^2$  となる量を添加してハロゲン化銀カラー写真感光材料を作成した。このように作成した本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料でも実施例 1 と同様に優れた効果が認められた。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度でかつ粒状性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、各々感度の異なる2層以上の感色性層より構成される単位青感性ハロゲン化銀乳剤層、単位緑感性ハロゲン化銀乳剤層および単位赤感性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー感光材料において、該ハロゲン化銀カラー感光材料が、分子内にヘテロ原子を少なくとも3個有する写真感度を増加させる化合物を少なくとも1種含有し、かつ、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に含有される乳剤が、(i) 沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、(ii) 且つ、円相当直径 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上、厚み $0.15\ \mu\text{m}$ 以下であり、(iii) 且つ、年輪構造の無い厚み $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の沃臭化銀から成るコア部と、10本以上の転位線を有する、(111)面を主表面とする平板粒子によって、全ハロゲン化銀粒子数の50%以上を占められる感光性ハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 6 0 3 6 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社